Ueber

Elektrolysen mit Wechselstrom.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Hanns Herrle,

Diplomingenieur.

Referent:

Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:

Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1908.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1909.

Ueber

Elektrolysen mit Wechselstrom.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Hanns Herrle,
Diplomingenieur.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1908.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0090

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte Herrn Professor Dr. W. Muthmann und Herrn Professor Dr. J. Hofer, auf dessen Anregung hin die vorliegende Arbeit entstand, für das derselben entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Elektrolytische Prozesse kommen nicht allein durch die Wirkungen des Gleichstromes auf Elektrolyte zustande, auch der Wechselstrom vermag unter gewissen Umständen elektrolytische Reaktionen hervorzurufen. Man hat dies schon frühzeitig erkannt, trotzdem sind aber die Untersuchungen darüber ganz spärlich geblieben, hauptsächlich aus dem Grunde, weil nur wenige Elektrolyte fassbare Produkte in nennenswerter Menge ergeben. Am ausgedehntesten hat man noch das Verhalten von Metallen als Elektroden in verschiedenen Lösungen studiert[1]), während chemische Zersetzungen der Elektrolyte selbst nur in einigen wenigen Fällen durchgeführt wurden. Wenn man von den Versuchen über die Knallgasbildung durch Wechselstrom absieht, so sind es die Arbeiten von Drechsel[2]) über die Bildung von Harnstoff durch Elektrolyse von carbaminsaurem Ammoniak, über die Bildung von Phenoläthersäure, über die Zersetzung der Capronsäure, die hauptsächlich unser Interesse beanspruchen. Drechsel hat bei denselben die dem Wechselstrom allein eigene Reaktionsweise, nacheinander an derselben Elektrode oxydierende und reduzierende Wirkungen hervorzurufen, ausgenützt und so Reaktionen gefunden, die bisher allein dastehen. Aber er erhielt nur geringe Ausbeuten, da die gewählten Beispiele

[1]) Gerdes: Journ. pr. Ch. **26**, 257. Margules: Ann. Phys. et Ch. [2] **65**. 629. Ruer: Zschr. E. Ch. **9**. 235. Le Blanc und Schick: Zschr. E. Ch. **9**. 633. Le Blanc: Zschr. E. Ch. **11**. 8, 705. Brochet und Petit: Compt. rend. **138**. 359, 419, 1428; **140**. 442. Zschr. E. Ch. **10**. 909; **11**. 441.

[2]) Drechsel: Journ. pr. Ch. **20**. 378; **22**. 476; **29**. 229; **34**. 135.

zwar für seine Forschungen über die tierischen Stoffwechselprodukte richtig waren, sich aber kaum zu einem systematischen Studium der Wechselstromelektrolyse eigneten. Auch einige Reduktionsprozesse wurden gelegentlich untersucht, so von Natriumnitrat, welches durch Wechselstrom in Nitrit übergeführt wird[1]), von Eisenalaun[2]) etc, welche aber keine besonderen Ergebnisse zu verzeichnen hatten.

Wenn durch Wechselstrom elektrolytische Prozesse in nennenswertem Masse eintreten sollen, so ist es notwendig, wie Borchet und Petit[3]) hervorheben, solche Reaktionen ausfindig zu machen, bei welchen das durch den einen Stromstoss gebildete Produkt nicht wieder durch den nun folgenden umgekehrten Stromstoss in den ursprünglichen Körper zurückverwandelt wird. Es müssen also irreversible Prozesse verwendet werden. Denken wir uns nun einen Körper, der elektrolytisch leicht oxydiert werden kann, dessen Oxydationsprodukt aber ebensowenig wie der ursprüngliche Körper der Reduktion zugänglich ist, so wird an den beiden Elektroden in den Momenten anodischer Polarisierung die Oxydation stattfinden können, aber jede Reduktion unterbleiben in den Momenten kathodischer Polarisierung. Sind in der Lösung nur Kationen von höherem Entladungspotential vorhanden als Wasserstoff, so muss in diesen Momenten der Wasserstoff in freiem Zustand entstehen und aus der Lösung entweichen. Die Menge des gebildeten Wasserstoffs ist selbstverständlich ein Mass für die Grösse der elektrolytischen Oxydation, d. h. es lassen sich derartige Oxydationsprozesse durch die entwickelte Wasserstoffmenge quantitativ verfolgen. Es steht nun aber nichts im Wege, diesen Wasserstoff zu Reduktionszwecken dadurch auszunützen, dass man der Lösung einen zweiten Körper zusetzt, der wohl reduziert, aber nicht oxydiert werden kann, wenigstens nicht so leicht wie der

---

[1]) Couchet et Chauffat: Zschr. E. Ch. **13**. 410.
[2]) Pearce et Couchet: Compt. rend. **138**. 361.
[3]) Borchet und Petit: Zschr. E. Ch. **10**. 909.

eigentliche Elektrolyt. Als solche Substanzen kämen eigentlich nur organische Körper in Betracht und gerade in dieser Anordnung wäre eine unter Umständen praktische Methode gelegen, auch mit Wechselstrom ähnliche Resultate wie mit Gleichstrom zu erhalten.

Von dieser Ueberlegung ausgehend, begann ich meine Untersuchungen über Wechselstromelektrolyse mit den sekundären Alkalisulfiten, welche die obenverlangte Eigenschaft besitzen, da sie zwar an der Anode leicht oxydiert, kathodisch aber nicht reduziert werden können. Um ein möglichst vollständiges Bild von dem Verhalten dieser Substanzen zu gewinnen, wurden die Versuche unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt und ausserdem auch die primären hereingezogen, obgleich dieselben der gestellten Forderung, kathodisch nicht verändert zu werden, eigentlich nicht genügen.

Bei der Fortsetzung der Versuche zeigte es sich, dass das Ammoniak sich ganz analog wie das sekundäre Sulfit verhält, d. h. wohl oxydiert, aber nicht reduziert werden kann; deshalb wurden auch systematische Versuche mit ammoniakalischen Elektrolyten unternommen.

Die Absicht, unter Benützung dieser Substanzen auch Reduktionen organischer Körper zu bewerkstelligen, liess sich mit einigermassen befriedigendem Erfolg, aber nur beim Ammoniak erfüllen, während bei Anwendung der Sulfitlösungen Nebenreaktionen eintraten, die zu unangenehmen und unerquicklichen Produkten führten. Es erscheint gar nicht aussichtslos, durch weitere Arbeiten auf diesem Gebiet zu brauchbaren Resultaten zu gelangen, ein grosser Fehler ist nur der, dass die aus Platin bestehenden Elektroden sehr stark angegriffen werden[1]). Die Versuche, andere Metalle zu verwenden, hatten bislang keinen Erfolg aufzuweisen.

[1]) Gerdes: Journ. pr. Ch. **26**. 257.

Bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde auf die besonderen Verhältnisse, die bezüglich der Art des Wechselstroms und der Messung der Stromgrössen bestehen, kein Gewicht gelegt, da es sich ja nur um den einfachen Vergleich, der mit ein und denselben Apparaten erzielten Versuchsergebnisse handelte. Es ist dies umso eher zulässig, als die Absicht bestand, Reaktionen zu finden, die eine Verwertung des gewöhnlichen technischen Wechselstroms bezwecken.

Neutrale Natriumsulfitlösungen.

Die ersten Versuche, welche zur Orientierung über die bei der Elektrolyse auftretenden Erscheinungen dienen sollten, wurden mit einer 25%igen Lösung des reinen, sekundären Natriumsulfits ausgeführt. Als Elektrolysengefäss diente ein mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen luftdicht verschlossener Glaszylinder. In den zwei Bohrungen war ein gewöhnliches Glasrohr und ein T-Rohr eingeführt. In diesen beiden Röhren waren die Elektroden, Platinnetze, welche an lange Platindrähte angeschweisst waren, durch Gummistopfen luftdicht befestigt. Da die Analyse der gebildeten Gase einen Rückschluss auf die Vorgänge im Elektrolyten zulässt, wurden von Zeit zu Zeit Analysen derselben ausgeführt. Die Gase wurden in einem in ccm geteilten Eudiometerrohr mit Glashahn, das in ein Becherglas gestellt war, aufgefangen. Die Verbindung des Eudiometerrohres mit dem Apparat geschah durch ein kapillares T-Rohr, damit das aufgefangene Gas, ohne die Schläuche entfernen zu müssen, wieder durch Wasser verdrängt werden konnte.

Die Stromstärke wurde mit einem gewöhnlichen Ampèremeter für 50 Perioden gemessen, da der Wechselstrom die gleiche Periodenzahl aufwies. Eine Eichung des Instruments wurde nicht vorgenommen, weil es bei den nachfolgenden Untersuchungen nur auf das relative Stromstärkeverhältnis ankommt.

Als ein Strom von 1,5 Amp. eingeschaltet wurde, trat sofort an beiden Elektroden nicht unbeträchtliche Gasentwicklung ein, sodass innerhalb 44 Minuten 100 ccm Gas

angesammelt werden konnten. Dieses Gas ergab bei der Analyse, die mit den Hempel'schen Apparaten ausgeführt wurde, die folgende Zusammensetzung: 99 ccm enthielten 4,2ccm Sauerstoff, 70,1ccm Wasserstoff u. 24,7ccm Stickstoff.

Der gefundene Sauerstoff ist aber keineswegs durch Elektrolyse gebildet worden, sondern rührt aus der Luft her, die vor der Elektrolyse aus dem Apparat nicht verdrängt wurde. Entsprechend der Menge Stickstoff, die im Gas vorhanden ist, hätte sogar eine grössere Menge Sauerstoff, nämlich 6,1 ccm gefunden werden müssen, sodass also ein Teil des Luftsauerstoffes während der Gasentwicklung von dem im Elektrolyten vorhandenen Natriumsulfit absorbiert wurde. Die Menge des erhaltenen Gases ist also geringer, als sie in Wirklichkeit sein würde.

Bei einem weiteren Versuch wurde der Einfluss der Erhöhung der Stromstärke, also auch der Stromdichte, auf die entwickelte Gasmenge geprüft. Nachfolgende Tabelle gibt darüber Aufschluss.

Stromstärke in Ampère	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Stromdichte $J_{D\,100}$	1,9	3,8	5,7	7,6	9,5	11,4
Dauer der Elektrolyse in Minuten	47,5	13,0	4,0	2,5	3,0	4,5
Entwickelte Gasmenge in ccm	10	10	10	10	20	40
Zeitdauer (Sek.) zur Bildung eines ccm Gas	285	78	24	15	9	6,7

Dem Vorteil der bedeutend stärkeren Gasentwicklung mit der Erhöhung der Stromstärke stehen als Nachteil die ziemlich starke Erwärmung des Elektrolyten einerseits und die starke Korrodierung und Platinierung der Elektroden andererseits gegenüber. Gegen den Schluss der Untersuchung färbten sich die Elektroden dunkel. Der Ueberzug war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; beim

Glühen der Elektroden verschwand derselbe vollständig, bestand also aus Platinmohr.

Es war nun aber von grösstem Interesse zu erfahren, ob derselbe Strom stets dieselbe Menge Gas zu entwickeln vermag. Um dieses zu entscheiden, wurden zwei in der äusseren Anordnung völlig gleiche Apparate in ein und denselben Stromkreis eingeschaltet. Die Elektroden, Platinbleche von je 26,4 qcm wirksamer Elektrodenfläche, waren in beiden Apparaten vollständig gleich gross. Die 350 ccm fassenden Gefässe wurden, um die Luft so weit als möglich zu verdrängen und dadurch die Einwirkung des Luftssauerstoffs auf die Lösung möglichst auszuschliessen, vollständig mit kalt gesättigter Natriumsulfitlösung gefüllt.

Vor Beginn der Versuche überzeugte ich mich natürlich stets von dem dichten Verschluss der Apparate. Dies geschah in der Weise, dass das Eudiometerrohr zuerst mit Wasser gefüllt und nun sowohl der Quetschhahn zwischen diesem und dem Apparat, sowie auch der Glashahn am Rohre selbst geöffnet wurden. Erst wenn nach 5 Minuten keine Volumänderung beobachtet werden konnte, wurde der Versuch begonnen.

Die beiden Apparate wurden hintereinander in den gleichen Stromkreis eingeschaltet. Bei einer Stromstärke von 2,5 Ampère setzt die Gasentwicklung in beiden Gefässen kräftig ein und wurden in Gefäss I 100 ccm in Gefäss II dagegen nur 89 ccm Gas in 20 Minuten gebildet. Bei einem zweiten Versuch verhielten sich die Gasmengen wie 79 : 100. Da Konzentration und Menge der Lösung, sowie Elektrodengrösse und Stromstärke bei beiden Anordnungen vollständig gleich sind, ist es sehr schwer für die verschieden grosse Gasentwicklung eine genügende Erklärung zu geben. Die Elektroden bestehen aus ganz dünnem, nicht genügend steifem Platinblech, sodass es mit Schwierigkeiten verbunden ist, den Elektrodenabstand in beiden Gefässen völlig gleich zu machen. Da der Abstand in Gefäss II zu klein erschien, wurde er etwas vergrössert und demselben in Gefäss I möglichst gleich gemacht. Bei einer jetzt mit

den schon verwendeten Lösungen vorgenommenen Elektrolyse wurden in Gefäss I 100 ccm und in Gefäss II 96 ccm Gas in 20 Minuten gebildet. Dass diese geringe Veränderung des Elektrodenabstandes eine so grosse Aenderung in den gebildeten Gasmengen zur Folge hat, ist eine höchst auffällige Erscheinung. Doch geht schon aus diesen Versuchen hervor, dass es ausserordentlich schwer ist zwei vollkommen gleich arbeitende Apparate herzustellen, sodass die Absicht ein Wechselstromvoltameter zu konstruieren, kaum ausführbar erscheint.

Systematische Untersuchungen über das Verhalten von Sulfitlösungen.

Im folgenden sind zuerst die Versuche mit Lösungen von sekundärem Kaliumsulfit beschrieben, da sich bei diesem Salz eine viel grössere Variation in der Konzentration der Lösungen erzielen lässt, während beim Natriumsulfit sich höchstens 1,8fach normale Lösungen darstellen lassen, gelingt es bei diesem Salz, Konzentrationen bis zu 7,3fach normal zu erhalten.

Zur genauen Erforschung der bei der Elektrolyse von Kaliumsulfitlösungen auftretenden Erscheinungen und Vorgänge ist es notwendig, Konzentration der Lösung und Stromstärke systematisch zu variieren und auf analytischem Wege die in der Lösung eingetretenen Veränderungen genau festzustellen. Zu diesen Versuchen wurden verschieden normale Sulfitlösungen, deren Gehalt vor und nach der Elektrolyse mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung bestimmt wurde, verwendet. Diese Titrationen bieten einige Schwierigkeiten, insofern nämlich schon während der Ausführung der Titrationen Veränderungen des Gehalts der Sulfitlösung durch den Sauerstoff der Luft stattfinden.

Wie rasch Sulfitlösungen verändert werden, geht aus einem Versuch hervor, der mit der bisher verwendeten 25 % Natriumsulfitlösung ausgeführt wurde. 10 ccm dieser

Lösung wurden im Messkolben auf 200 ccm verdünnt und Proben von je 10 ccm dieser Lösung in Bechergläsern verschieden lang zur Einwirkung des Luftsauerstoffs ruhig stehen gelassen und dann titriert.

Die ersten 10 ccm wurden sofort aus dem Messkolben titriert und hiezu 9,1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung verbraucht. Ueber die Titration der anderen Proben gibt folgende Tabelle Aufschluss.

Dauer der Einwirkung des Luftsauerstoffs	$^1/_4$	$^3/_4$	1	$3^1/_2$	$3^3/_4$ h.
Verbrauch an $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung	8,2	6,2	5,0	1,9	0.0 ccm.

Ausserdem wurde auch noch eine Probe der im festverschlossenen Messkolben während $4^1/_2$ Stunden aufbewahrten ursprünglichen Lösung titriert und für 10 ccm nur noch 6,2 ccm Jodlösung verbraucht.

Der Umstand, dass der Sauerstoff der Luft sehr rasch auf die Sulfitlösungen einwirkt, gab Veranlassung die Versuche in folgender Weise auszuführen.

In erster Linie war es wichtig die Luft aus dem Apparat vollkommen zu entfernen. Dies geschah durch Einleiten von Wasserstoff. Zu diesem Zwecke wurde in einer dritten Bohrung des Gummistopfens ein Glasrohr mit seitlichem Schenkel eingeführt. Durch diesen wurde solange ein kräftiger Strom Wasserstoff eingeleitet bis eine Prüfung des aus dem Gasableitungsrohr der Eudiometerröhre entweichenden Gases die vollständige Abwesenheit von Sauerstoff ergab. An Stelle des Wasserstoffs Kohlendioxyd zur Verdrängung der Luft zu verwenden war nicht angängig, da durch dieses Gas eine teilweise Zersetzung der Sulfitlösung eingetreten wäre. Unter weiterem Durchleiten von Wasserstoff wurde dann durch Rohr III die Sulfitlösung durch einen aufgesetzten Trichter in das Gefäss gefüllt und nun erst von dieser Lösung durch eine Pipette mit langem Rohr, die zur Titration nötige Menge entnommen und in einen Messkolben gebracht. Nach dem luftdichten Verschluss von Rohr III durch einen aufgesetzten Gummistopfen wird die Wasserstoffzuleitung unterbrochen und auch der seitliche Schenkel in gleicher Weise verschlossen. Da jetzt noch

ein geringer Überdruck an Wasserstoff vorhanden ist, wird die Gasleitung einen Moment durch Öffnen des die Communikation mit der Luft bewerkstelligenden Quetschhahns mit dem Atmosphärendruck in Verbindung gebracht.

Um eine Unterbrechung der Elektrolyse nach jeder Gasmessung zu vermeiden, wurde an Stelle des bei den bisherigen Versuchen benützten einfachen **T**-Rohres ein Doppel-**T**-Rohr verwendet, mit welchem zwei Eudiometerröhren verbunden werden konnten. Wurde in dem einen Eudiometerrohr eine Messung ausgeführt, so wurde, nachdem hier 100 ccm Gas aufgefangen waren, der Glashahn dieses Rohrs geschlossen und der des andern geöffnet. Wird nun der Quetschhahn zwischen dem ersten Eudiometerrohr und dem einen Schenkel des Doppel-**T**-Rohrs geschlossen, so kann jetzt ohne weiteres das Gas aus Rohr I zur Analyse entnommen werden. Die Eudiometerröhren wurden durch einen genügend langen Gummischlauch mit kugeligen Gefässen verbunden, sodass jedes gebildete Gasvolumen beim Druck der Atmosphäre abgelesen werden konnte.

Die abgelesenen Gasvolumina wurden unter Berücksichtigung von Barometerstand und Temperatur nach der bekannten Gasformel auf den Normalzustand umgerechnet.

Die durch Elektrolyse gebildete Sauerstoffmenge lässt sich aus den Titrationen, die am Beginn und Schlusse der Elektrolyse ausgeführt wurden, berechnen, da ja 1 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung 0,8 mgr Sauerstoff entspricht.

Um bei allen nachfolgend beschriebenen Elektrolysen den gleichen Elektrodenabstand zu haben, wurden die Netzelektroden durch ein aus ganz dünnem Glasstab entsprechend konstruiertes Gestell in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass jede Lösung abwechselnd mit 1,5 und 3,0 Amp. Stromstärke elektrolysiert wurde, um gleichzeitig auch die Veränderungen, die sich durch Erhöhung der Stromdichte ergeben,

kennen zu lernen. Da sich im Verlauf der Elektrolyse die Zusammensetzung der Lösung fortwährend ändert, weil ja das Sulfit durch Oxydation in das Sulfat übergeht, wären für die ausserordentlich vielen möglichen Variationen, die sich durch Aenderung der Stromdichte und Konzentration der Lösung ergeben, eine sehr grosse Anzahl von nicht sehr wesentlich verschiedenen Versuchen notwendig geworden. Ich benützte daher nicht für jeden Versuch eine neue Lösung, sondern führte immer mit ein und derselben Lösung stets eine Serie von Versuchen in der Weise durch, dass ich die frische Sulfitlösung zuerst eine Stunde lang mit 1,5 Amp. Stromstärke elektrolysierte und die hierbei entwickelte Gasmenge bestimmte. Nach Umlauf dieser Zeit wurde ohne Unterbrechung des Stroms mit der auf 3,0 Amp. erhöhten Stromstärke die Elektrolyse eine weitere Stunde fortgesetzt und die jetzt entstandene Gasmenge gemessen. Dieselbe Variation der Stromstärke wurde mit dem gleichen Elektrolyten noch einmal wiederholt, sodass jeder Versuch im ganzen 4 Stunden dauerte.

Da ja, wie schon bei früheren Versuchen nachgewiesen wurde, bei der Elektrolyse von Sulfitlösungen niemals freier Sauerstoff im Gas auftritt, so konnte man es auch unterlassen, nach jedem Versuch die Menge des durch Oxydation verbrauchten Sulfits durch Titration zu bestimmen. Es wurde daher, um allzu häufige Titrationen zu vermeiden, nur am Schlusse jeder Versuchsserie die noch im Elektrolyten vorhandene Sulfitmenge bestimmt. Daraus und aus der zu Beginn der ersten Elektrolyse ausgeführten Titration konnte der vom Elektrolyten aufgenommene Sauerstoff berechnet werden. Die aus der Lösung entwickelte Gasmenge entspricht dem durch Elektrolyse gebildeten Wasserstoff und muss der berechneten Menge Sauerstoff äquivalent sein, wenn keine Nebenreaktionen stattgefunden haben.

Die erste Versuchsserie wurde mit einer $^1/_1$ normalen sekundären Kaliumsulfitlösung durchgeführt, von welcher

170 ccm zur Anwendung kamen. Bei einer Stromstärke von 1,5 Amp. betrug die Spannung anfangs 3,7 Volt, fiel aber infolge geringer Temperaturerhöhung bis zum Schluss auf 3,3 Volt.

Da es von Interesse ist, zu erfahren, in welcher Weise sich die Geschwindigkeit, mit der die Gasentwicklung erfolgt, ändert, so sind in der nachfolgenden Tabelle die Zeitintervalle für Entstehung von je 100 ccm Gas angegeben.

Zeitintervall	15,5	14,0	14,0	14,5	2,0 Min.
Gasmenge	100	100	100	100	15 ccm

Man sieht hieraus, dass die Gasentwicklung im grossen und ganzen regelmässig verläuft, wenn man berücksichtigt, dass der Strom direkt von der Maschine abgenommen wird, deren Geschwindigkeit sich nicht stets gleich bleibt, sondern Schwankungen unterworfen ist und andererseits die etwas geringe Empfindlichkeit des Ampèremeters in Betracht zieht, wodurch minimale Schwankungen der Stromstärke nicht sofort beobachtet werden können. Das längere Zeitintervall für die ersten 100 ccm erklärt sich wohl dadurch, dass sich der Elektrolyt und die Absperrflüssigkeit am Anfang erst mit dem Gas sättigen müssen. Innerhalb einer Stunde wurden insgesamt 415 ccm Gas entwickelt, welche auf 0° und 760 mm reduziert 365,0 ccm betragen. Diese Wasserstoffmenge beträgt 60% der Gasmenge, welche ein Gleichstrom derselben Stärke in derselben Zeitdauer hätte erzeugen können, sodass die elektrolytische Wirkung des Wechselstroms in diesem Falle eine verhältnismässig kräftige ist.

Ohne Unterbrechung des Stroms wurde die Stromstärke auf 3,0 Amp. gesteigert, zugleich stieg auch die Spannung bis auf 6,3 Volt. Bis zum Schluss der Elektrolyse war dieselbe infolge von Temperaturerhöhung auf ca. 60° bis auf 4,8 Volt gesunken. Die Gasentwicklung ist bedeutend stärker, es wurden in einer Stunde 1022ccm oder umgerechnet auf 0° und 760 mm, 901,1 ccm Gas entwickelt; im Durchschnitt demnach in je 6 Minuten 100 ccm Gas gebildet. Vergleicht man die in beiden Versuchen

entwickelten Gasmengen, so zeigt es sich, dass mit 3,0 Amp. Stromstärke mehr als das Doppelte der mit 1,5 Amp. gebildeten Gasmenge entwickelt wurde. Durch dieselbe Strommenge wurden bei doppelter Stromdichte um 77,1 ccm, das sind über 20%, mehr Wasserstoff gebildet. Es zeigt sich also auch hier wieder, dass die Erhöhung der Stromdichte eine Vergrössserung des elektrolytischen Effekts des Wechselstroms bedeutet. Man kann sich die Vorgänge an den Elektroden so vorstellen, dass der bei der höheren Stromdichte an der jeweiligen Anode entstehende Sauerstoff infolge seiner grösseren Menge mit stärkerem Druck auf die Kaliumsulfitlösung einwirkt, wodurch eine grössere Menge desselben von dem Sulfit aufgenommen wird, während nur ein verhältnismässig geringer Teil auf der nun Kathode werdenden Elektrode zurückbleibt und von dem nun hier entwickelten Wasserstoff wieder in Wasser verwandelt wird.

Als nun nach einstündiger Dauer dieses Versuchs die Stromstärke wieder auf 1,5 Amp. ermässigt worden war, wobei die Spannung fast genau dieselben Werte wie im ersten Fall annahm, betrug die in einer Stunde entwickelte Gasmenge 347 ccm oder reduziert 303,4 ccm. Sie ist merklich geringer als die der ersten Elektrolyse mit derselben Stromstärke. Die reduzierende Wirkung der Lösung hat also abgenommen, was seinen Grund in der Verringerung des Gehalts an Sulfit haben muss. Der bis jetzt im ganzen aus der Lösung entwickelten Wasserstoffmenge von 0,1406 gr entsprechend sind 84,0% der im Elektrolyten enthaltenen Sulfitmenge oxydiert worden.

Noch viel deutlicher als bei diesem Versuch zeigt sich der Einfluss des geringen Sulfitgehalts der Lösung bei der nun folgenden Elektrolyse mit einer Stromstärke von 3,0 Amp. Die Gasentwicklung nahm dauernd ab und war am Schlusse so ausserordentlich gering, dass man schon daraus auf einen fast vollständigen Verbrauch des angewandten Sulfits schliessen konnte. Während beim ersten Versuch mit 3,0 Amp. Stromstärke 100 ccm Gas

in durchschnittlich 6 Minuten gebildet wurden, vergingen bei dieser Elektrolyse 13 Minuten oder mehr als die doppelte Zeit, bis sich die ersten 100 ccm Gas entwickelt hatten. Die Gasentwicklung verlangsamte sich mehr und mehr, in den nächsten 43 Minuten wurden 80 ccm Gas aufgefangen in weiteren 9 Minuten nur mehr 0,5 ccm, d. h. es fand praktisch gar keine Zersetzung im Elektrolyten mehr statt.

Gleichzeitig mit dieser raschen Abnahme der Gasentwicklung liess sich eine auffällige Aenderung im Elektrolyten und an den Elektroden beobachten. 10 Minuten nach Beginn dieser Elektrolyse färbte sich die bisher vollkommen farblose Lösung plötzlich gelb; die Elektroden platinierten sich, nur die äussersten Spitzen derselben blieben blank.

Die nach Beendigung des Versuchs ausgeführte Titration zeigte in der Tat, dass das Sulfit fast vollständig in Sulfat verwandelt war; es beanspruchten nämlich 10 ccm der Lösung nur mehr 3,7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung. Da dem Gehalt der ursprünglichen Lösung pro 10 ccm 97,7 ccm Jodlösung entsprach, so sind von den 170 ccm des Elektrolyten $17 \cdot (97{,}7 - 3{,}7) 0{,}0008$ gr $= 1{,}2784$ gr Sauerstoff aufgenommen worden. Der bei der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff hat ein Volumen von 1726,8 ccm (normal) wiegt demnach 0,1547 gr, sodass die Wasserstoffmenge 96,9 % der sich aus dem Sauerstoff ergebenden beträgt.

Berücksichtigt man die bei der Titration und Messung unvermeidlichen Fehler, so kann man die gemessene Wasserstoff- und die titrierte Sauerstoffmenge als äquivalent betrachten. Die Elektroden haben durch die Elektrolyse nicht unbeträchtlich an Gewicht verloren, sie nahmen beide zusammen um 0,0186 gr ab.

Bei der zweiten Versuchsserie wurde eine $^2/_1$ normale sekundäre Kaliumsulfitlösung in genau gleicher Weise wie soeben bei der $^1/_1$ normalen Lösung beschrieben, abwechselnd je eine Stunde lang mit 1,5 und 3,0 Amp. Stromstärke elektrolysiert. Die dabei gewonnenen Resultate sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Stromstärke in Ampère . .	1,5	3,0
Spannung in Volt	2,8	4,8 – 3,8
Zeit zur Bildung von 100 ccm Gas in Minuten .	14	(5) 6
Gesamtgasmenge ccm . .	425	1045
Barometerstand mm . . .	729	727
Temperatur ° C	17	18
Reduziertes Gasvolumen ccm	376,1	917,8
Gewicht des Wasserstoffs gr	0,0337	0,0823
Elektrolytisches Effekt % .	60,2	73,5

Unter elektrolytischem Effekt soll hier das Verhältnis der durch Wechselstrom gebildeten Wasserstoffmenge zu der durch einen Gleichstrom von derselben Stärke und während der gleichen Zeit entwickelten Gasmenge verstanden sein.

Der Vergleich zwischen einfach und doppelt normaler Kaliumsulfitlösung zeigt, dass die Gasentwicklung unter ganz gleichen Bedingungen aus der doppelt normalen Lösung stets grösser ist. Die Aenderung, die durch Veränderung der Stromdichte hervorgerufen wird, ist für die beiden Lösungen fast dieselbe; denn die Zunahme der Gasentwicklung durch Verdoppelung der Stromdichte berechnet sich aus der einfach normalen Lösung zu 19 % und bei diesem Versuch beträgt sie 17,6 %, woraus folgen dürfte, dass die oben angegebene Erklärung richtig ist.

Stromstärke in Ampère . .	1,5	3,0
Spannung in Volt	2,1	4,1
Zeit zur Bildung von 100 ccm Gas in Minuten .	17 (15)	(5) 6
Gesamtgasmenge in ccm .	392	1047
Barometerstand in mm . .	727	727
Temperatur in °C	17,5	17,5
Reduziertes Gasvolumen in ccm	352,2	921,8
Gewicht des Wasserstoffs in gr	0,0309	0,0826
Elektrolytischer Effekt in %	55,2	73,8

Während bei dem mit 3,0 Amp. Stromstärke durchgeführten Versuch fast genau die gleiche Menge Wasserstoff erhalten wurde wie bei der ersten Elektrolyse mit der gleichen Stromstärke, ist die mit 1,5 Amp. Stromstärke erzeugte Quantität Wasserstoff etwas kleiner als zuvor. Dieser auffällige Unterschied dürfte wohl kaum in einer Änderung des elektrolytischen Vorgangs zu suchen sein. Man kann wohl annehmen, dass geringe Schwankungen der Stromstärke während dieses Versuchs daran schuld sind.

Da bei der Titration eines ccm der Lösung 5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung verbraucht wurden, während die frische Lösung pro ccm 20 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung beanspruchte, wurden $^3/_4$ der Sulfitmenge oxydiert. Daraus berechnet sich der vom Elektrolyten aufgenommene Sauerstoff zu $170\,(20-5)\cdot 0{,}0008$ gr $= 2{,}04$ gr äquivalent 0,255 gr Wasserstoff. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs beträgt aber 0,2294 gr, sodass nur 90 % des dem gefundenen Sauerstoff äquivalenten Wasserstoffs erzeugt wurden.

Die Differenz zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ist eine verhältnismässig grosse. Dieser Unterschied vergrössert sich aber bei der weiter unten beschriebenen $^5/_1$ normalen Sulfitlösung noch mehr, sodass die Vermutung nahe liegt, dass es sich hier um Titrationsfehler infolge von Sauerstoffaufnahme aus der Luft handelt; hieraus folgt, dass durch die Titration immer zu viel Sauerstoff gefunden werden muss. Die Annahme, dass bei diesen Versuchen Nebenreaktionen dadurch eintreten, dass der entstehende Wasserstoff reduzierend auf die Lösung wirkt, lässt sich schwer stützen; denn bis jetzt konnte noch nie eine Reduktion von sekundären Sulfitlösungen beobachtet werden.

Die Gewichtsabnahme der Elektroden differiert gegen den vorhergehenden Versuch um 0,1 mgr; sie beträgt 0,0187 gr.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate der Untersuchung einer $^5/_1$ normalen Kaliumsulfitlösung vereinigt.

Stromstärke in Ampère . .	1,5	3,0	1,5	3,0
Spannung in Volt	1,8	3,0	2,9	3,8
Zeit zur Bildung von 100 ccm Gas in Minuten .	24 (27)	6,5	24. 21. 11	6,0
Gesamtgasmenge in ccm .	228	908	330	985
Barometerstand in mm . .	731,5	731,5	730,5	730,5
Temperatur in ^{0}C	19	18,5	17,5	18,5
Reduziertes Gasvolumen in ccm	200,6	800,6	293,0	867,3
Gewicht des Wasserstoffs in gr	0,0180	0,0717	0,0262	0,0831
Elektrolytischer Effekt in %	32,1	64,1	46,7	74,2

Es sei gleich jetzt bemerkt, dass die Werte der beiden letzten Elektrolysen zu Vergleichen nicht benützt

werden können; denn während dieser Versuche traten so starke Schwankungen in der Stromstärke ein, dass es unmöglich war, dieselbe nur annähernd konstant zu halten. Zur Berechnung der Gesamtwasserstoff- und Sauerstoffmengen müssen sie aber verwertet werden.

Aus den hier angeführten Resultaten lässt sich sofort ersehen, dass die Gasentwicklung gegenüber den Ergebnissen der Elektrolyse der doppelt normalen Lösung wesentlich abgenommen hat.

Der Minderverbrauch an $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung betrug pro ccm der Lösung 12,4 ccm, sodass sich die aufgenommene Sauerstoffmenge für 190 ccm des Elektrolyten zu $190 \cdot 12{,}4 \cdot 0{,}0008$ gr $= 1{,}8848$ gr Sauerstoff berechnet. Dieser Sauerstoffmenge sind 0,2356 gr Wasserstoff äquivalent, bei der Elektrolyse wurden aber nur 2161,5 ccm (normal) gleich 0,1919 gr gemessen, also 86,3 % der dem gefundenen Sauerstoff äquivalenten Menge.

Bei dieser Versuchsserie schied sich 33 Minuten nach Beginn der Elektrolyse ein Niederschlag im Elektrolyten ab, der sowohl unter dem Mikroskop durch seine Krystallform, wie durch sein analytisches Verhalten als Kaliumsulfat identifiziert wurde. Die Löslichkeit des Kaliumsulfats in der verhältnismässig konzentrierten Kaliumsulfitlösung ist daher nur eine sehr kleine.

Bei diesem Versuch haben die Elektroden beträchtlich mehr abgenommen wie bisher; der Gesamtplatinverlust betrug 0,0626 gr.

Schliesslich wurde noch eine gesättigte Kaliumsulfitlösung untersucht. Diese Lösung erwies sich durch Titration als 7,3fach normal.

Stromstärke in Ampère . .	1,5	3,0	1,5	3,0
Spannung in Volt	1,9 – 2,2	4,2—3,9	2,2—2,6	3,8
Zeit zur Bildung von 100 ccm Gas in Minuten .	(23) 18	6,5	24 (21)	7,5
Gesamtgasmenge in ccm .	306	900	271	905
Barometerstand in mm . .	728,5	732,5	732,5	732,0
Temperatur in °C	19°	18°	19°	18°
Reduziertes Gasvolumen in ccm	268,1	796,6	238,7	800,4
Gewicht des Wasserstoffs in gr	0,024	0,0714	0,0214	0,0717
Elektrolytischer Effekt in %	42,9	63,8	38,6	64,1

Die bei dieser Versuchsserie erhaltenen Resultate sind in dieser Tabelle vereinigt. Die mit 3,0 Amp. Stromstärke entwickelten Gasmengen sind fast genau gleich den aus der $^5/_1$ normalen Lösung gebildeten; mit 1,5 Amp. Stromstärke wurden dagegen aus dieser konzentrierteren Lösung merklich grössere Wasserstoffmengen entwickelt.

In dieser Lösung trat die Abscheidung des Niederschlags von Kaliumsulfat schon nach 23 Minuten ein. Die Abnahme der Elektroden vergrössert sich abermals und hat sich gegenüber der $^5/_1$ normalen Lösung fast verdoppelt. Die Gewichtsminderung beider Elektroden zusammen betrug 0,1107 gr.

In umstehender Tabelle sind die bei verschiedenen Stromstärken entwickelten Wasserstoffmengen bezogen auf 0° und 760 mm Druck zusammengestellt. Unter dem Gasvolumen ist die während der Elektrolyse herrschende Spannung angeführt.

Stromstärke in Ampère . .	1,5	3,0	1,5	3,0
$^1/_1$normale Lösung	365,0	901,1	Sulfitlösung schon zu sehr verbraucht	
Spannung in Volt	3,7—3,3	6,3—4,8		
$^2/_1$ normale Lösung	376,1	917,8	352,2	921,8
Spannung in Volt	2,8	4,8—3,8	2,1	4,1
$^5/_1$ normale Lösung	200,6	800,6	Resultate zum Vergleich unbrauchbar wegen zu grosser Stromschwankungen.	
Spannung in Volt	1,8	3,0		
$^{7,3}/_1$ normale Lösung . . .	268,0	796,6	238,7	800,4
Spannung in Volt	1,9—2,2	4,2—3,9	2,2—2,6	3,8

Es zeigt sich hier eine interessante Übereinstimmung zwischen Spannung an den Elektroden und entwickelter Gasmenge, solange natürlich die Sulfitlösung noch nicht zu sehr verbraucht ist. Je grösser die Spannung unter sonst gleichen Umständen ist, desto grösser ist auch die entwickelte Gasmenge. Die geringste Menge Wasserstoff wurde bei der Elektrolyse der $^5/_1$ normalen Sulfitlösung mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. gebildet. Während dieses Versuchs war auch die Spannung am kleinsten, sie betrug nur 1,8 Volt. Schon die geringe Steigerung der Spannung auf 1,9—2,2 Volt bei dem Versuch mit der gesättigten Sulfitlösung hatte eine bedeutend kräftigere Gasentwicklung zur Folge. Wenn die Spannung grösser als 3,0 Volt wird, sind Änderungen ihres Wertes nicht mehr von so grossem Einfluss auf die sich bildenden Wasserstoffmengen. Dagegen scheint der Wert von 1,8 Volt nahe an der Grenze zu liegen unterhalb welcher überhaupt keine

Gasentwicklung mehr eintritt. Vielleicht lässt sich dieser Vorgang dadurch erklären, dass bei dieser geringen Spannung der an der als Anode fungierenden Elektrode auftretende Sauerstoff zum grössten Teil an und in der Elektrode haften bleibt und fast gar nicht mit dem Elektrolyten reagiert. Da beim nächsten Stromstoss diese Elektrode Kathode wird, so verwandelt der nun auftretende Wasserstoff den am Platinnetz zurückgehaltenen Sauerstoff in Wasser und so kann sich daher nur eine ganz geringe Menge freien Wasserstoffs entwickeln.

Bei einem allgemeinen Vergleich zeigt es sich, dass aus der $^{2}/_{1}$ normalen Lösung die grössten Wasserstoffmengen unter sonst gleichen Bedingungen entwickelt werden. Aus der $^{5}/_{1}$ normalen Lösung ist die Gasentwicklung am geringsten, sie steigt mit Erhöhung der Konzentration aber wieder an.

Eine überaus auffällige Erscheinung ist auch die, dass die Gewichtsabnahme der Elektroden in den verdünnten Lösungen am kleinsten ist, obwohl die Gasentwicklung in diesen Lösungen am kräftigsten eintritt. Mit Erhöhung der Konzentration nehmen die Elektroden bedeutend rascher an Gewicht ab. Der Gewichtsverlust ist in der $^{7,3}/_{1}$ normalen Lösung beinahe doppelt so gross wie in der $^{5}/_{1}$ normalen.

Versuche mit schwach saurer Kaliumsulfitlösung.

Vor den soeben beschriebenen Versuchen hatte ich schon einige Elektrolysen gleicher Art mit einer von anderer Seite bereiteten Kaliumsulfitlösung angestellt.

Diese Lösung war scheinbar neutral, eher etwas alkalisch, wie sekundäre Sulfitlösungen immer reagieren. Die bei den verschiedenen Elektrolysen erhaltenen Resultate wiesen nun aber ein unerklärliches Defizit an entwickeltem Wasserstoff auf, sodass der Gedanke an Nebenreaktionen nicht mehr abzuweisen war. Da nun wie oben schon ausgeführt, neutrale Sulfitlösungen nicht reduziert werden können, blieb allein der Schluss übrig, dass wir es hier

nicht mit einer neutralen, sondern mit einer sauren Lösung zu tun hatten, trotzdem die Reaktion der Lösung neutral war. Es braucht ja die Lösung nur das sogenannte Kaliummetabisulfit $K_2 S_2 O_5$ zu enthalten, das ein neutrales Salz vorstellt, sich aber in seinen Reaktionen wie ein saures Salz verhält, da man es auch als ein Additionsprodukt von $K_2 SO_3 + SO_2$ auffassen kann. Diese Vermutung wurde zur Gewissheit bei der Untersuchung der Kaliumsulfitlösung, die in folgender Weise angestellt wurde. Eine kleine Probe der Lösung wurde mit neutraler Wassersoffsuperoxydlösung erhitzt; nach dem Erkalten liess sich durch die Prüfung mit Lakmuspapier eine sehr kräftige saure Reaktion konstatieren und bedurfte es einer gewissen Menge von Kaliumhydroxyd um dieselbe wieder aufzuheben. Bei dieser Reaktion ist also das Kaliummetabisulfit nach folgender Gleichung in das saure Kaliumsulfat verwandelt worden:

$$K_2 S_2 O_5 + 2 H_2 O_2 = 2 K H SO_4 + H_2 O.$$

Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit, dass die bei den vorhergehend beschriebenen Versuchen benützte Kaliumsulfitlösung auf Grund dieser Erfahrung in folgender Weise bereitet wurde. In eine konzentrierte Pottaschelösung wurde Schwefeldioxydgas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, wodurch die Kohlensäure vollkommen ausgetrieben wurde. Die so erhaltene Lösung wurde solange mit Kalilauge versetzt, bis durch die obige Prüfung mit Wasserstoffsuperoxyd das Verschwinden der Säurebildung zu konstatieren war, also die Lösung vollständig neutral blieb.

Beim ersten Versuch wurden 149 ccm der Kaliummetabisulfit enthaltenden Lösung, die wie ich durch Titration bestimmte an SO_2 und SO_3^{--} Jonen 5,25 fach normal war, mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. zwei Stunden elektrolysiert, fünf Minuten nach dem Einschalten des Stroms wurde die schwach gelb gefärbte Lösung farblos. Die Spannung blieb während des ganzen Versuchs konstant, sie betrug 1,5 Volt.

Die Gasentwicklung ist ausserordentlich gering, innerhalb zwei Stunden wurden nur 25 ccm (reduziert 20,4 ccm) Gas entwickelt. Aus der vom Elektrolyten aufgenommenen Sauerstoffmenge, die durch Titration bestimmt wurde, von

149 · 0,75 · 0,0008 gr = 0,0898 gr berechnet sich die äquivalente Wasserstoffmenge zu 0,0117 gr. Hieraus folgt, dass aus der Lösung nur 15,5 % Wasserstoff in freiem Zustand entwickelt wurden.

Um einen genaueren Einblick in das Verhalten dieser Lösung zu bekommen, wurde noch eine Reihe von Versuchen mit Elektrolyten geringerer Konzentration bei verschiedenen Stromstärken durchgeführt.

Die bei der Elektrolyse zweier $^1/_1$ normaler Lösungen erhaltenen Resultate sind in umstehender Tabelle susammengefasst.

Stromstärke in Ampère . .	1,5	3,0
Dauer des Versuchs in Minuten	120	60
Menge des Elektrolyten in ccm	164	144
Spannung in Volt	4,0	5,0
Zeit zur Bildung von 100 ccm Gas in Minuten .	(18) 15	6,5
Gesamtgasmenge ccm . .	762,0	939,0
Barometerstand in mm . .	729	728
Temperatur in °C	19	20,5
Reduziertes Gasvolumen in ccm	667,9	815,5
Gewicht des Wasserstoffs in gr	0,0598	0,0731
Elektrolytischer Effekt in %	53,5	65,3
ccm Minderverbrauch an $^1/_{10}$ Jodlösung pro ccm des Elektrolyten . . .	3,9	5,3
Gewicht des von der Lösung aufgenommenen Sauerstoffs in gr	0,5117	0,6138

Das Verhältnis der gemessenen Wasserstoffmenge zu der dem gefundenen Sauerstoff äquivalenten berechnet sich aus den oben angeführten Werten zu 93,6 % bezw. 95,2 %.

Zieht man die bei Messung und Titration vorhandenen Schwierigkeiten in Betracht, so kann man die durch die Elektrolyse gebildeten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen als annähernd äquivalent bezeichnen.

Die Gewichtsabnahme der Elektroden beträgt für beide Versuche zusammen 0,0218 gr; sie ist also trotz der geringen Gasentwicklung grösser, als bei den Versuchen mit der einfach normalen sekundären Kaliumsulfitlösung.

Mit Erhöhung der Konzentration des Elektrolyten tritt eine wesentliche Veränderung des Verhältnisses von elektrolytisch gebildetem Wasserstoff und Sauerstoff ein, wie aus den nachfolgend angeführten Versuchen mit $^2/_1$ normaler Lösung hervorgeht.

Stromstärke in Ampère . .	1,5	3,0
Dauer des Versuchs in Minuten	120	90
Menge des Elektrolyten in ccm	160	150
Spannung in Volt	2,9—2,5	4,3
Zeit zur Bildung von 100 ccm Gas in Minuten .	24	8
Gesamtgasmenge in ccm .	479	1119
Barometerstand in mm . .	720	720
Temperatur in °C	19	19
Reduziertes Gasvolumen in ccm	414,5	968,4
Gewicht des Wasserstoffs in gr	0,0371	0,0868
Elektrolytischer Effekt in %	33,3	51,7
ccm Minderverbrauch an $^1/_{10}$ Jodlösung pro ccm des Elektrolyten . . .	3,0	7,3
Gewicht des von d. Lösung aufgenommenen Sauerstoffs gr	0,384	0,876

Die gefundenen Wasserstoffmengen betragen nur mehr 77,4 % bezw. 79,2 % der den titrierten Sauerstoffmengen äquivalenten.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Gasmengen sind sehr klein im Vergleich zu den bei der Elektrolyse der $^2/_1$ normalen sekundären Kaliumsulfitlösung entwickelten. In dieser Lösung wurden mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. in einer Stunde 376,1 ccm Gas gebildet, hier aus der schwach sauren Lösung in der doppelten Zeit nur 414,5 ccm, obwohl die Spannung fast die gleiche war. In ganz ähnlichem Verhältnis stehen auch die mit einer Stromstärke von 3,0 Amp. entwickelten Gasmengen. Aus der neutralen Lösung wurden in einer Stunde 917,8 ccm Wasserstoff entwickelt; die schwach saure Lösung lieferte bei $1^1/_2$ stündiger Elektrolyse nur 968,4 ccm Wasserstoff. Auch bei diesen Untersuchungen war die Spannung fast dieselbe.

Zum genaueren Studium des Verhaltens der $^2/_1$ normalen schwach sauren Sulfitlösung wurden mit derselben noch zwei weitere Versuche angestellt. Bei dem ersten wurde die Elektrolyse zunächst mit 1,5 Amp. Stromstärke zwei Stunden durchgeführt, hierauf zur Titration unterbrochen und dann noch eine Stunde mit 3,0 Amp. fortgesetzt.

Bei der zweiten Untersuchung wurde immer nach halbstündiger Dauer eine Titration ausgeführt; während der ersten Stunde wurde die Lösung mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. elektrolysiert; in der letzten halben Stunde aber die Stromstärke mit 3,0 Amp gesteigert. Über die Resultate dieser Elektrolysen gibt die umstehend zusammengestellte Tabelle Aufschluss.

Stromstärke in Ampère . .	1,5	3,0	1,5	1,5	3,0
Dauer der Elektrolyse in Minuten . . .	120	60	30	30	30
Menge des Elektrolyten in ccm	160	150	160	150	140
Spannung in Volt	2,5	4,2	3,0	2,5	4,5
Zeit zur Bildung von 100 ccm Gas in Minuten .	(25)31,5	7,5	22	22	7
Gesamtgasmenge in ccm .	402	787	135,5	138,5	427
Barometerstand in mm . .	712,5	712,5	719,5	719,5	719,5
Temperatur in ^{0}C	19	19	18,5	18,5	18,5
Reduziertes Gasvolumen in ccm	344,2	672,3	117,5	120,1	370,2
Gewicht des Wasserstoffs in gr	0,0308	0,0602	0,0105	0,0108	0,0332
ccm Mindestverbrauch an $^1/_{10}$ Jodlösung pro ccm des Elektrolyten . . .	2,5	5,0	0,7	0,9	2,8
Gewicht des von d. Lösung aufgenommenen Sauerstoffs in gr	0,32	0,6	0,0896	0,106	0,3136
Verhältnis der entwickelten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen in % . . .	72,1	80,3	94,0	80,0	84,6

Betrachtet man die in letzter Reihe stehenden Verhältniszahlen von entwickeltem Wasserstoff und Sauerstoff, so zeigt es sich, dass fast alle diese Werte um durchschnittlich ein Fünftel zu gering sind; d. h. es wurde immer zu wenig Wasserstoff gegenüber den durch Titration bestimmten Sauerstoffmengen gefunden. Nur beim zweiten Versuch allein waren die während der ersten halben Stunde gebildeten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen annähernd

äquivalent, im weiteren Verlauf der Elektrolyse stellte sich auch hier wieder wie bei allen früheren Untersuchungen dasselbe Verhältnis ein. Wie schon früher erwähnt, wurden aus der $^5/_1$ normalen Lösung nur 15,5 % der dem Sauerstoff äquivalenten Wasserstoffmenge in freiem Zustand entwickelt. Dieser überaus grosse Unterschied und die sich immer gleich bleibende Differenz bei den $^2/_1$ normalen Lösungen können nicht durch die Annahme von Versuchsfehlern erklärt werden. Es bleibt nur der eine Schluss übrig, dass sich in diesen Lösungen auch der Wasserstoff an der Reaktion beteiligt hat, indem er Reduktionswirkungen ausübte. Da die verwendete Kaliumsulfitlösung, wie schon angegeben Kaliummetabisulfit enthält, so musste der Anwesenheit desselben bezw. dem darin enthaltenen Schwefeldioxyd die Änderung in der Reaktion zugeschrieben werden. Es war daher sehr interessant, zu prüfen, wie sich der Einfluss einer grösseren Menge freier schwefliger Säure im Elektrolyten, bezw das Vorhandensein von primärem Sulfit äussert und die Veränderungen im Verlauf und in den Endresultaten der Elektrolysen festzustellen.

Versuche mit saurer Kaliumsulfitlösung.

Die bei diesen Untersuchungen verwendete Lösung wurde durch Einleiten von Schwefeldioxydgas in kalte, konzentrierte Pottaschelösung bis zur Sättigung dargestellt. Bezogen auf ihren Gehalt an freier und gebundener schwefliger Säure ist die Lösung 5,96 fach normal, wie durch eine Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung festgestellt wurde. Um aber auch den Gehalt an freier schwefliger Säure allein kennen zu lernen, wurden zwei Proben der Lösung zu überschüssiger Normal-Natriumhydroxydlösung gegeben und nach Zusatz von neutralem Wasserstoffsuperoxyd erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wurde die überschüssige Lauge mit Normalsäure zurücktitriert. Durch diese Titration wurde festgestellt, dass die Lösung in Bezug auf ihren Gehalt an freier Säure $^3/_1$ normal ist; sodass wir es mit

einer Lösung zu tun haben, die der Formel $KHSO_3$ entspricht.

Der erste Versuch wurde mit 160 ccm dieser Lösung bei einer Stromstärke von 1,5 Amp. durchgeführt. Am Beginn der Elektrolyse betrug die Spannung 3,0 Volt, war aber nach 32 Minuten auf 1,8 Volt zurückgegangen. Gasentwicklung aus der Lösung konnte nicht konstatiert werden. Da aber auch nach Verlauf einer weiteren Stunde immer noch keine Gasentwicklung eingetreten war, wurde die Stromstärke auf 4,0 Amp. gesteigert. Die Spannung stieg auf 3,3 Volt. Jetzt trat geringe aber deutlich sichtbare Gasentwicklung an den Spitzen der Elektroden ein. Diese Erhöhung der Stromstärke hatte eine ziemlich starke Erwärmung des Elektrolyten zur Folge. Trotz der grossen Stromstärke ging die Gasentwicklung allmählich zurück und nach 1 1/2 Stunden hatte sie ganz aufgehört. Die bis jetzt erzeugte Gasmenge betrug insgesamt 60 ccm.

Als aber der Elektrolyt etwa 2 1/4 Stunden sich selbst überlassen blieb, war das Gasvolumen auf 15,5 ccm zurückgegangen. Es kann also nicht alles Gas Wasserstoff gewesen sein, auch wenn man annimmt, dass infolge der Temperaturerhöhung durch die grosse Stromstärke eine Volumenvermehrung stattgefunden hat; da diese viel geringer sein müsste. Das Gas muss vielmehr der Hauptsache nach aus Schwefeldioxyd bestanden haben, das sich aus der Bisulfitlösung bei der höheren Temperatur entwickelte, nach der Abkühlung aber wieder absorbiert wurde.

Während der Elektrolyse trat Gelb- bis Braunfärbung der Lösung ein, die sich nach längerer Dauer mehr und mehr verstärkte. Diese Färbung verschwand aber wieder vollständig in der Ruhe; die Lösung wurde farblos.

Es wurde nun neuerdings ein Strom von 4,0 Amp. eingeschaltet, wodurch nach 8 Minuten wieder Gelbfärbung entstand. Eine Gasentwicklung trat hierbei nicht auf. Die Elektrolyse wurde noch 1 1/2 Stunden fortgesetzt; auch während dieser Zeit konnte keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden.

Da in dieser Lösung trotz der hohen Spannung und der grossen Stromstärke nur so ausserordentlich geringe Gasentwicklung eintritt, lässt vermuten, dass im Elektrolyten Nebenreaktionen dadurch zustande kommen, dass der Wasserstoff reduzierend auf das primäre Sulfit einwirkt.

Dieser Schluss ergibt sich ohne weiteres aus der Tatsache, dass durch die Elektrolyse von Bisulfitlösungen mit Gleichstrom an der Kathode hydroschwefligsaures Salz entsteht. Diese Reaktion wurde schon von Schönbein (Journ. f. prakt. Chemie **61**. 204. 1854) beobachtet und in neuerer Zeit besonders von Elbs und Becker (Zeitschr. f. Elektr. Chem. X. 361) sowie A. R. Frank (D. R. P. 125 207 und Zeitschr. f. Elektr. Chem. X. 450) studiert.

Dass sich auch bei den mit Wechselstrom durchgeführten Elektrolysen von Bisulfitlösungen hydroschweflige Säure oder deren Salze gebildet haben, liess sich auf folgende Weise konstatieren.

Der elektrolysierten Lösung wurden einige Proben entnommen und mit Indigolösung versetzt. Es trat sofort Entfärbung ein; da aber auch schwefligsaure Salze in gleicher Weise reagieren, wurde der Lösung ausserdem noch Salzsäure hinzugefügt. Während nun bei Gegenwart von Sulfiten allein, durch den Zusatz von überschüssiger Salzsäure die ursprüngliche Blaufärbung wieder hervorgerufen wird, zeigten die Proben keine Änderung, es musste also hydroschweflige Säure in der Lösung vorhanden sein. Um ganz sicher zu gehen prüfte ich in gleicher Weise auch mein Ausgangsmaterial und es wurde in der Tat die nach Zusatz von Indigo entfärbte Lösung durch Salzsäure wieder blau.

Ein zweiter Versuch, der mit einer $^2/_1$ normalen Bisulfitlösung durchgeführt wurde, lieferte ein ganz ähnliches Resultat. In $2\,^1/_2$ Stunden wurden mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. bei 3,5 Volt Spannung 15 ccm Gas entwickelt. Nach Beendigung des Versuchs konnte auch hier wieder hydroschweflige Säure im Elektrolyten nachgewiesen werden.

Durch einen Vergleich der entwickelten Wasserstoffmenge mit den Resultaten der Titration durch Jodlösung lässt sich über den elektrolytischen Vorgang nichts aussagen. Wird nämlich durch elektrolytische Reduktion hydroschweflige Säure gebildet, wobei notwendiger Weise durch den gleichzeitig entwickelten Sauerstoff eine entsprechende Menge des Sulfits in Sulfat übergehen muss, so wird wie das folgende Schema zeigt auf drei Moleküle primären Sulfits, die in Reaktion treten und sechs Atomen Jod entsprechen, ein Molekül hydroschwefligsaures Kalium $K_2 S_2 O_4$ gebildet, das aber bei der Titration ebenfalls sechs Atome Jod verbraucht um in saures Sulfat verwandelt zu werden.

Anode		Kathode
1 Mol. $K H SO_3$		2 Mol. $K H SO_3$
+	O	H_2
$K H SO_4$		$K_2 S_2 O_4 + 2 H_2 O$.

$$3\ K H SO_3 + 6\ J + 3\ H_2 O = 3\ K H SO_4 + 6\ J H$$
$$K_2 S_2 O_4 + 6\ J + 4 H_2 O = 2\ K H SO_4 + 6\ J H.$$

Der Verbrauch an Jodlösung ist also genau so gross wie wenn keine Reaktion eingetreten wäre.

Es war hier ganz überflüssig die Menge der gebildeten hydroschwefligen Säure direkt zu bestimmen, da sie immer neben sehr viel schwefliger Säure vorhanden ist und wie die angestellten Proben zeigten nur ausserordentlich gering sein konnte. Das geht auch schon aus der folgenden Überlegung hervor. Die hydroschweflige Säure ist ein überaus kräftiges Reduktionsmittel, welches noch bedeutend schneller wie das Sulfit Sauerstoff aufnimmt. Beim Stromwechsel wird sie also durch den nun an der Elektrode auftretenden Sauerstoff zum grössten Teil wieder zu Sulfit und Sulfat oxydiert, dies um so mehr als sie infolge der fehlenden Gasentwicklung im grossen und ganzen an der Elektrode, an der sie entstanden ist, verbleibt. Ihre Menge kann sich daher im Elektrolyten nicht über eine gewisse geringe Grösse vermehren. Der elektrolytische Vorgang

besteht also nur in einer fortgesetzten Reduktion zu hydroschwefliger Säure und Oxydation derselben zu Sulfit, durch welche aber eine wesentliche Veränderung in der Zusammensetzung des Elektrolyten nicht herbeigeführt wird.

Die Gewichtsabnahme der Elektroden war bei diesen Versuchen merkwürdiger Weise eine äusserst geringe. In der $^6/_1$ normalen Lösung betrug sie 0,5 mgr und in der doppelt normalen nur 0,1 mgr. Es erklärt sich diese Erscheinung wohl dadurch, dass die Elektroden infolge des Fehlens der Wasserstoffentwicklung keine Wasserstoffpolarisation erleiden. Durch diese werden sonst passive Metalle, selbst das Platin, wie Versuche von Ruer (Zeitschr. f. Elekt. Chem. **9**. 235) gezeigt haben, aktiv; d. h. sie reagieren mit den an der Elektrode entladenen Jonen unter in Lösunggehen des Metalls. Bei den Versuchen mit neutralen Sulfitlösungen tritt kräftige Wasserstoffentwicklung ein, daher ging auch mehr Platin in Lösung und war aus diesem Grunde die Gewichtsabnahme der Elektroden eine bedeutend grössere.

Beim nächsten Versuch, der mit 180 ccm $^1/_1$ normaler Bisulfitlösung bei einer Stromstärke von 1,5 Amp. zwei Stunden lang durchgeführt wurde, trat sofort mit Beginn der Elektrolyse verhältnismässig kräftige Gasentwicklung ein. Gleich nach dem Einschalten des Stroms nahmen die Zuleitungsdrähte der Elektroden dunkle Farbe an und nach 10 Minuten hatten sie sich vollständig platiniert. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse findet die Gasentwicklung fast nur mehr an diesen platinierten Drähten statt. $1^1/_2$ Stunden nach Beginn der Elektrolyse war die Spannung von 5,0 Volt bis auf 4,0 Volt gesunken, zugleich hatte sich die Lösung ziemlich stark erwärmt. Um allzu starke Zersetzung der Bisulfitlösung unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas zu vermeiden wurde das Elektrolysengefäss zur Kühlung in fliessendes Wasser gestellt. Bis zum Schluss der Elektrolyse war die Spannung wieder auf 5,0 Volt gestiegen; eine Prüfung mit Indigolösung bewies, dass auch bei dieser Elektrolyse hydroschweflige Säure gebildet wurde.

Die Gasentwicklung hatte nicht unbeträchlich gegen die vorhergegangenen Versuche zugenommen, sie betrug 42 ccm oder reduziert 36,3 ccm. Diesen 0,0033 gr Wasserstoff entsprechend muss auch eine Verringerung des Sulfitgehalts der Lösung eingetreten sein. Die Titration ergab, dass der Minderverbrauch an $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung 0,8 ccm pro ccm des Elektrolyten beträgt, sodass sich die vom Elektrolyten aufgenommene Sauerstoffmenge zu 0,1152 gr berechnet. Dieser Wert ist aber gegenüber der gemessenen Wasserstoffmenge viel zu gross. Da aber, wie oben ausgeführt, bei der Bildung von hydroschwefliger Säure durch Titration mit Jod ein Wasserstoffdefizit überhaupt nicht konstatiert werden kann, so muss dieses vielmehr durch andere Nebenreaktionen im Elektrolyten, beispielsweise Bildung von Thioschwefelsäure hervorgerufen worden sein. In der Tat, als zu zwei Proben der Lösung überschüssige Salzsäure zugesetzt wurde, trat nach einiger Zeit Abscheidung von Schwefel ein; ein sicherer Beweis für die Anwesenheit von Thioschwefelsäure.

Auf die Bildung von Thiosulfat bei der Elektrolyse von Bisulfitverbindungen weist Elbs (Zeitschr. f. Elektr. Chem. X. 361) ausdrücklich hin und zwar kann dasselbe direkt aus dem Bisulfit oder indirekt aus dem Hydrosulfit durch Reduktion nach folgenden Gleichungen entstehen:

$$2\,Na\,H\,SO_3 + 4\,H = Na_2\,S_2\,O_3 + 3\,H_2\,O;$$
$$Na_2\,S_2\,O_4 + 2\,H = Na_2\,S_2\,O_3 + H_2\,O.$$

Entsteht aber Thiosulfat, so ist der Minderverbrauch an Jod bei der Titration, aus dem der Sauerstoff berechnet wird, in der Tat grösser, als dem gleichzeitig entwickelten Wasserstoff entspricht, wie aus nachfolgendem Schema deutlich hervorgeht.

Anode	Kathode
$2\,K\,H\,SO_3$	$2\,K\,H\,SO^3$
$+ \quad 2\,O$	$4\,H$
$2\,K\,H\,SO_4$	$K_2\,S_2\,O_3 + 2\,H_2\,O$

Verläuft die Reaktion in dieser Weise, so verschwinden 4 Moleküle primäres Sulfit, die 8 Atomen Jod entsprechen, dabei entsteht aber 1 Molekül Thiosulfat, welches nur 1 Atom Jod verbraucht. Der Minderverbrauch beträgt daher 7 Atome Jod, während Wasserstoff in freiem Zustand gar nicht auftritt.

Es geht daraus hervor, dass das Wasserstoffdefizit allein durch die Bildung von Thiosulfat verursacht wird.

Zum Schlusse wurden noch zwei Versuche mit $^1/_{10}$ Normal-Bisulfitlösung durchgeführt, die wegen der dabei aufgetretenen Erscheinungen einiges Interesse beanspruchen.

Von dieser Lösung wurden 180 ccm $1\,^1/_2$ Stunden mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. elektrolysiert, wobei die Spannung von 38 bis 18 Volt abnahm. $^1/_4$ Stunde nach dem Einschalten des Stroms färbte sich die Lösung deutlich gelb, zehn Minuten später trat Trübung des Elektrolyten durch abgeschiedenen Schwefel ein, gleichzeitig begann auch die Platinierung der Elektroden. Bis zum Schluss der Elektrolyse nahmen Trübung und Färbung des Elektrolyten mehr und mehr zu.

Die zu Beginn des Versuchs, wohl infolge der hohen Spannung ziemlich kräftige Gasentwicklung nahm im weiteren Verlauf der Elektrolyse mehr und mehr ab; die in demselben Zeitintervall von acht Minuten gemessenen Gasmengen wurden immer kleiner, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

24,5; 23,5; 12,5; 12,0; 11,0; 9,0; 5,0;
5,0; 4,0; 3,5; 3,0; 1,5 ccm.

Auf diese rasche und verhältnismässig grosse Abnahme der Gasentwicklung ist wohl auch die geringe Konzentration der Lösung an Sulfit von wesentlichem Einfluss.

In 90 Minuten wurden 113 ccm Wasserstoff (98,3 ccm reduziert) oder 0,0088 gr gebildet.

Bei der Schlusstitration beanspruchten 20 ccm des Elektrolyten um 12,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung weniger wie am Anfang. Daraus würde sich, wenn man die anderen Prozesse vernachlässigt, die aufgenommene Sauerstoffmenge

zu 0,09 gr berechnen. Aus dem Verhältnis der gemessenen Gasmenge zu der dem titrierten Sauerstoff äquivalenten Wasserstoffmenge (78,2%) geht hervor, dass in dieser verdünnten Lösung die Nebenreaktionen nur in geringem Masse eintreten.

Da bei diesem Versuch hydroschweflige Säure nicht nachzuweisen war, dürfte die Dunkelfärbung der Lösung von aufgelöstem Platin herrühren. Um dies darzutun wurde der gelb-rötlich gefärbte, infolge ausgeschiedenen Schwefels getrübte und opalisierende Elektrolyt zur Abscheidung des Schwefels zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren besass die klare Lösung nunmehr eine dunkelrote Farbe. Durch Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss und Erhitzen der Lösung zur Vertreibung des Schwefeldioxyds trat vollständige Entfärbung ein unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags von Platin. Das Gewicht desselben betrug 0,0052 gr, während sich aus der angewandten Menge der Lösung 0,0072 gr berechnen würden.

Bei einem zweiten unter gleichen äusseren Bedingungen durchgeführten Versuch wurde die Elektrolyse 17 Minuten nach dem Einschalten des Stroms beim Eintritt der Trübung unterbrochen und eine Titration vorgenommen um die bis zu diesem Moment eingetretenen Veränderungen im Elektrolyten konstatieren zu können. Elf Minuten vorher hatte sich die Lösung schon gelb gefärbt Die Elektrolyse wurde sodann noch weitere 43 Minuten fortgesetzt und der Elektrolyt analysiert. Die bei diesem Versuch erhaltenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle vereinigt.

Dauer der Elektrolyse in Minuten . . .	17	43
Menge des Elektrolyten in ccm	180	160
Spannung in Volt	38—28	32—18
Gesamtgasmenge in ccm .	51	63
Barometerstand in mm . .	717	717
Temperatur in °C	18	18
Reduziertes Gasvolumen in ccm	44,2	54,6
Gewicht des Wasserstoffs in gr	0,004	0,0049
ccm Minderverbrauch an $^1/_{10}$ Jodlösung pro 20 ccm des Elektrolyten . .	5,5	5,8
Gewicht des von der Lösung aufgenommenen Sauerstoffs in gr	0,0396	0,0371
Verhältnis der entwickelten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen in % . . .	80,7	105,3

Die im Zeitintervall von acht Minuten gemessenen Gasmengen betrugen 25 ccm und 23 ccm vor der Titration, nach derselben 25; 13; 9; 9 und 4 ccm. Vor dem Eintritt der Trübung war das Verhältnis der gemessenen Wasserstoff- und titrierten Sauerstoffmenge annähernd das gleiche wie beim ersten Versuch, dagegen ist die nach Eintritt der Trübung durch Elektrolyse entstandene Wasserstoffmenge grösser als der vom Elektrolyten aufgenommenen Sauerstoffmenge entspricht; sie beträgt 105,3 %. Diese äusserst auffallende Tatsache lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass mit abnehmender Konzentration an Sulfit auch das durch Reduktion gebildete Thiosulfat, das nur schwer weiter reduziert werden kann, an der jeweiligen

Anode oxydiert wird, wobei Sulfatbildung unter Schwefelabscheidung eintritt.

	Anode	Kathode
	$K_2S_2O_3$	—
+	O	H_2
	$K_2SO_4 + S$	$H_2 \rightarrow$

Durch diese Reaktion verschwindet Thiosulfat aus der Lösung, das zur Titration ein Atom Jod beansprucht; gleichzeitig werden aber zwei Atome Wasserstoff, die ebensoviel Atomen Jod entsprechen, entwickelt. Es muss infolgedessen mehr Wasserstoff durch Messung gefunden werden, als dem durch Titration bestimmten, von der Lösung aufgenommenen Sauerstoff entspricht.

Die Abnahme der Elektroden ist in dieser verdünnten Lösung grösser als bei allen vorhergegangenen Versuchen mit Bisulfitlösung, sie beläuft sich auf 0,0112 gr und 0,0163 gr. Diese verhältnismässig grosse Gewichtsminderung ist, wie schon früher erwähnt, eine Folge der ziemlich kräftigen Wasserstoffentwicklung und wird ausserdem durch die hohen Spannungen begünstigt.

Versuche mit Natriumsulfitlösungen.

Anschliessend an die Versuche mit Kaliumsulfitlösungen sei im nachfolgenden noch einiges über das Verhalten von sekundären Natriumsulfitlösungen bei der Wechselstromelektrolyse berichtet. Die Zusammensetzung des hierbei verwendeten Satzes entsprach der Formel Na_2SO_3, wie eine Prüfung mit Wasserstoffsuperoxyd ergab.

Zwei mit einer $^1/_1$ normalen und einer kalt gesättigten $^{1,8}/_1$ normalen Lösung bei einer Stromstärke von 1,5 Amp. durchgeführte Versuche, die zuerst eine Stunde, hierauf nach Vornahme einer Titration noch einige Zeit fortgesetzt wurden, lieferten folgende Ergebnisse.

	$^1/_1$ n Lösung			$^{1,8}/_1$ n Lösung	
Dauer der Elektrolyse in Minuten . . .	60	90		60	75
Menge des Elektrolyten in ccm	163	153		160	150
Spannung in Volt	4,5	4,5		3,5—3,0	3,0
Gesamtgasmenge in ccm .	196	329		247	215
Barometerstand in mm . .	729,5	729,5		714	714
Temperatur in °C	18	19		19	19
Reduziertes Gasvolumen in ccm	172,8	288,6		212,9	184,5
Gewicht des Wasserstoffs in gr	0,0155	0,0259		0,0189	0,0165
ccm Minderverbrauch an $^1/_{10}$ Jodlösung pro 10 ccm des Elektrolyten . .	9,5	16,5		11,0	10,0
Gewicht des von der Lösung aufgenommenen Sauerstoffs in gr	0,1238	0,202		0,1408	0,12
Verhältnis der entwickelten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen in % . . .	100	102,4		105,5	110,0

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die aus der $^1/_1$ normalen Lösung entwickelten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen äquivalent sind. Bei der $^{1,8}/_1$ normalen Lösung waren die gemessenen Wasserstoffmengen immer grösser als der gleichzeitig vom Elektrolyten aufgenommen Sauerstoffmenge entsprach. Dieser Unterschied dürfte aber nur von Versuchsfehlern herrühren, die hier besonders ins Gewicht fallen, weil wir es hier nicht mit direkten Titrationen sondern mit Differenzbestimmungen zu tun haben. Die durch die Elektrolyse eingetretenen Veränderungen der

Lösung sind nur sehr geringfügige. Diese durch Titration richtig zu bestimmen ist eine der Hauptschwierigkeiten bei allen Untersuchungen. Es gelingt nur sehr schwer hier richtige Werte zu erhalten, da schon eine Differenz von $^1/_{10}$ ccm verbrauchter Jodlösung Unterschiede bedingt, die bis zu 10 % betragen.

Bei einem Vergleich der Resultate dieser Versuche mit den bei der Elektrolyse von sekundären Kaliumsulfitlösungen gleicher Normalkonzentrationen erhaltenen Ergebnissen zeigt es sich, dass in letzteren Lösungen in gleicher Zeit mit derselben Stromstärke von 1,5 Amp., also durch die gleiche Strommenge bedeutend mehr Wasserstoff entwickelt wurde.

$^1/_1$ n K_2SO_3	$^1/_1$ n Na_2SO_3
365,0 ccm	172,8 ccm
$^2/_1$ n K_2SO_3	$^{1,8}/_1$ n Na_2SO_3
376,1 ccm	212,9 ccm

Diese riesige Steigerung der Gasentwicklung bis auf mehr als den doppelten Wert kann man sich wohl nur dadurch erklären, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären Kaliumsulfitlösung mit elektrolytisch gebildetem Sauerstoff eine sehr viel grössere ist, als die der Natriumsalzlösung. Doch zeigt sich auch in dieser Lösung, dass mit Steigerung der Konzentration eine Vergrösserung der Gasentwicklung eintritt.

Beim zweiten Versuch mit $^{1,8}/_1$ normaler Lösung bildeten sich am Schluss der Elektrolyse merkwürdigerweise sehr feine Kryställchen im Elektrolyten, die aber in so geringer Menge auftraten, dass sie nicht näher untersucht werden konnten. Um zu erfahren ob wir es hier mit einem wichtigen Elektrolysenprodukt zu tun haben, wurde ein neuer Versuch angesetzt, bei welchem längere Zeit elektrolysiert wurde um eine etwas grössere Quantität des Niederschlags zu erhalten; auffallenderweise entstand aber hier keine solche Abscheidung mehr. Da aber bei diesem Versuch gleichzeitig besonderer Wert darauf gelegt wurde die Veränderungen in der Geschwindigkeit der Gasentwicklung kennen zu lernen, so seien die erhaltenen Resultate noch kurz angegeben.

Die Elektrolyse, die mit 2,0 Amp. Stromstärke durchgeführt wurde, dauerte im ganzen fast zwölf Stunden. Die einzelnen Intervalle sind in der Tabelle angegeben, die dabei erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Dauer der Elektrolyse in Minuten	Menge des Elektrolyten in ccm	Spannung in Volt	Gesamtgasmenge in ccm	Barometerstand in mm	Temperatur in °C	Reduziertes Gasvolumen in ccm	Gewicht des Wasserstoffs in gr	ccm Minderverbrauch an $^1/_{10}$-Jodlösung pro ccm des Elektrolyten	Gewicht des von der Lösung aufgenommenen Sauerstoffs gr	Verhältnis d. entwickelten Wasserstoff- u. Sauerstoffmengen %
164	160	4,5—3,5	1100	720,5	19	952,6	0,0854	5,5	0,704	97
223	150	3,5	1700	720,5	19	1472,3	0,1751	11,34	1,3608	102,9
198		4,2—3,3	500	718,5	18,5	432,8				
127		4,0—2,8	56	726	19	48,7				
712							0,2604		2,0648	100,9

Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung geht aus folgender Zusammenstellung hervor.

Gasmenge in ccm	Zeitintervall zur Bildung von je 100 ccm Gas in Minuten
1500	16
500	18
400	21
100	24
100	25
100	28
100	30
100	27
100	31
100	38
100	48
100	54
56	127

Es zeigt sich also auch hier, dass die Geschwindigkeit der Gasentwicklung ziemlich lange annähernd konstant bleibt; mit Abnahme der Konzentration verlangsamt sie sich mehr und mehr. Da in den letzten zwei Stunden des Versuchs überhaupt nur mehr 56 ccm Gas gebildet wurden, konnte auf eine sehr weitgehende Oxydation des in der Lösung enthaltenen Sulfits geschlossen werden. Die am Schlusse des Versuchs ausgeführte Titration bestätigte auch diese Annahme, denn 10 ccm der Lösung beanspruchten zur Titration nur mehr 9,6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung gegen 180 ccm am Beginn des Versuchs.

Während der Elektrolyse selbst wurde nur nach der ersten Etappe eine Titration ausgeführt. Da zuerst 97,0 % später 102,9 % für das Verhältnis der gefundenen zu der dem aufgenommenen Sauerstoff äquivalenten Wasserstoffmenge berechnet wurden, während das Gesamtresultat recht gut stimmt, dürfte bei dieser Titration ein kleiner Fehler unterlaufen sein, durch den das erste und zweite Resultat in entgegengesetzter Weise beeinflusst wurden, da ja der Wert dieser Titration zur Berechnung der vorher und nachher gebildeten Sauerstoffmengen diente.

Die Gewichtsminderung der Elektroden ist wohl infolge der langen Dauer der Elektrolyse eine so grosse, sie wurde zu 0,4835 gr gefunden.

Versuche über das Verhalten alkalischer Natriumsulfitlösungen.

Die mit primärer Kaliumsulfitlösung angestellten Versuche haben gezeigt, dass die Gasentwicklung durch die Anwesenheit von freier Säure im Elektrolyten wesentlich beeinträchtigt wird. Um zu erfahren in welcher Weise ein Zusatz von freiem Alkali in neutralen Sulfitlösungen die Gasentwicklung beeinflusst, wurden die nachstehend in einer Tabelle vereinigten Untersuchungen durchgeführt. Es wurden immer 180 ccm Lösung 75 Minuten mit 1,5 Amp. Stromstärke elektrolysiert. Die Lösungen selbst wurden durch Mischen von kalt gesättigter Natriumsulfitlösung mit kon-

zentrieter Natronlauge in der Weise bereitet, dass die Elektrolyte bezogen auf ihren Gehalt an freiem Alkali verschieden normal waren. Allerdings wird hierbei auch die Konzentration an Sulfit verändert.

Gehalt der Lösung bezogen auf		Spannung in Volt	Gesamtgasmenge in ccm	Barometerstand in mm	Temperatur in °C	Reduziertes Gasvolumen in ccm	Abnahme der Elektroden in gr
Na OH	Na_2SO_3						
$^1/_{10}$ n	$^{1,6}/_1$ n	3,4	170	709	18,5	145,2	0,0565
$^1/_{10}$ n	$^{1,6}/_1$ n	3,5	166	709	18,5	141,8	0,0592
$^1/_1$ n	$^{1,6}/_1$ n	2,1	120	715	18	103,6	0,1066
$^2/_1$ n	$^{1,4}/_1$ n	2,0	83	715	18	71,7	0,1128
$^4/_1$ n	$^1/_1$ n	1,9	51	715,5	18	41,1	0,1161

Es zeigt sich das interessante Verhalten, dass auch mit der Erhöhung der Konzentration an Natriumhydroxyd die Gasentwicklung abnimmt; gleichzeitig fällt die Spannung. Wie wir schon bei den Versuchen mit primärer Sulfitlösung gesehen haben, hat eine Verringerung der Spannung geringere Gasentwicklung zur Folge. Dass hieran nur der Zusatz von Natriumhydroxyd schuld sein kann, geht aus einem Versuch hervor, der mit einer Normal-Natriumhydroxydlösung angestellt wurde. Die Gasentwicklung ist in dieser Lösung bei einer Stromstärke von 1,5 Amp. eine ausserordentlich geringe; sie beträgt in einer Stunde nur 4,0 ccm. Durch die Zumischung von Natriumhydroxyd wird die elektrolytische Wirkung auf das Sulfit entsprechend der Menge des Natriumhydroxyds verringert, sodass also die Oxydation des Sulfits und damit die Wasserstoffentwicklung mehr und mehr abnimmt, je grösser der Gehalt an Natriumhydroxyd in der Lösung ist.

Es gelingt allerdings auch aus reiner Natriumhydroxydlösung grössere Mengen Gas zu entwickeln, wenn man nur die Stromdichte entsprechend erhöht. Mit 3,0 Amp. Stromstärke werden 36 ccm, mit 5 Amp. 106 ccm und mit 7,0 Amp. 260 ccm Gas in einer Stunde gebildet, dabei erhöht sich die Spannung succesive und beträgt 3,8; bezw. 5,4 und 6,8 Volt. Selbstverständlich ist das bei diesen Elektrolysen erzeugte Gas nicht reiner Wasserstoff sondern Knallgas. Bei allen mit alkalischer Sulfitlösung und reiner Natriumhydroxydlösung durchgeführten Versuchen trat geringe Platinierung der Elektroden ein.

Elektrolytische Reduktionsversuche organischer Körper bei Gegenwart von Sulfitlösungen.

Wie aus allen bis jetzt durchgeführten Untersuchungen hervorgeht ist es bei der Elektrolyse neutraler Sulfitlösungen nur der hierbei entstandene Sauerstoff gewesen, der mit dem Elektrolyten reagiert hat; während der gleichzeitig gebildete Wasserstoff in freiem Zustand auftreten konnte. Wird nun der Sulfitlösung ein Körper zugesetzt, der sich leicht reduzieren lässt, so wäre die Möglichkeit gegeben, Reduktionsprozesse auch mit Wechselstrom durchzuführen. Von diesem Gedanken ausgehend wurden einige Versuche mit Zusätzen organischer Substanzen zu Sulfitlösungen ausgeführt, die aber leider ohne Erfolg waren.

Zunächst wurde ein aus gleichen Teilen einer Lösung von metanitrobenzoesaurem Natrium und Natriumsulfitlösung bestehendes Gemisch 28 Stunden mit einer Stromstärke von 2,0 Amp. elektrolysiert. Die Gasentwicklung war bedeutend geringer als aus der Sulfitlösung allein. Im Verlauf der Elektrolyse nahm der Elektrolyt eine zunehmend dunklere Färbung an. Ein Versuch das Elektrolysenprodukt zu isolieren misslang vollständig; es wurden bei der Verarbeitung der Lösung nur harzige zu weiterer Untersuchung untaugliche braune Substanzen erhalten.

Diese Veränderung des Elektrolyten beweist, dass tatsächlich Reduktion des nitrobenzoesauren Salzes ein-

getreten ist. Das hiebei gebildete Reduktionsprodukt blieb aber nicht unverändert, sondern wurde durch anodisch entwickelten Sauerstoff oxydiert und in undefinierbare harzige Substanzen verwandelt.

Bei einem weiteren Versuch wurde der Natriumsulfitlösung Zimmtsäure zugefügt, die mit Wasser zu einer feinen Paste angerührt war. Um zu erfahren, ob Reduktion erfolgt, wurde in den Stromkreis noch eine der ersten vollständig gleiche aber nur mit Natriumsulfitlösung allein beschickte Elektrolysenzelle eingeschaltet, die als Voltameter dienen sollte, wie dies schon früher beschrieben. Die Elektroden waren in beiden Gefässen Platinbleche von gleicher Grösse und in demselben Elektrodenabstand. Die Messung der entwickelten Gasmengen zeigte in der Tat, dass in dem die Zimmtsäure enthaltenden Gefäss immer um ein Fünftel weniger Gas entstand, wie im Voltametergefäss. Die Elektrolyse wurde längere Zeit mit 1,5—2,5 Amp. Stromstärke durchgeführt; ausser Braunfärbung der Lösung war eine sichtbare Veränderung der Zimmtsäure nicht zu konstatieren, allmählich trat jedoch der Geruch nach Hydrozimmtsäure auf.

Auch bei einem zweiten Versuch, bei dem zur Erhöhung der Konzentration der Lösung an Zimmtsäure zimmtsaures Natrium in den Elektrolyten gebracht wurde, von dem ein Teil allerdings ungelöst blieb, liessen sich grössere Mengen von Hydrozimmtsäure nicht erhalten. Merkwürdigerweise trat hier der unverkennbare Geruch des Benzaldehyds auf, dessen Entstehung nur auf Oxydation eines Teils der Zimmtsäure zurückgeführt werden kann; ein Vorgang, der umso auffallender ist, als das Natriumsulfit der Oxydation viel leichter zugänglich sein sollte, als der Zimmtsäurerest.

Die Verarbeitung der zwölf Stunden mit 1,5—2,5 Amp. elektrolysierten Lösung geschah in der Weise, dass nach dem Absaugen des unveränderten zimmtsauren Natriums und Extraktion der Lösung mit Äther zur Entfernung des Benzaldehyds, überschüssige Salzsäure zugesetzt wurde, um die vorhandenen organischen Säuren zur Abscheidung zu bringen. Da die Hydrozimmtsäure in Wasser leichter löslich

ist als Zimmtsäure, so wurde der Niederschlag mit Wasser ausgekocht, die wässerige Lösung ausgeäthert und der Äther verdunsten lassen. Es blieb ein weisses Krystallpulver zurück, das den charakteristischen Geruch der Hydrozimmtsäure hatte, wie auch durch Vergleich mit einem reinen Präparat vollkommen sicher festgestellt werden konnte. Es enthielt aber noch viel Zimmtsäure beigemengt, denn der Schmelzpunkt lag bei 103°. Wegen der sehr kleinen Menge aber erschien es aussichtslos, durch mehrmaliges Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zu erhalten, weshalb weitere Versuche unterblieben.

Die geringe Ausbeute an Hydrozimmtsäure lässt sich nur dadurch erklären, dass der durch Wechselstrom erzeugte Wasserstoff unter einem so geringen Druck steht, dass die ziemlich schwer reduzierbare Zimmtsäure durch denselben noch nicht angegriffen wird.

Wie wenig der aus neutralen Sulfitlösungen entwickelte Wasserstoff geeignet ist Reduktionen zu bewerkstelligen, geht auch aus einem Versuch hervor, bei welchem eine neutrale doppelt normale sekundäre Kaliumsulfitlösung unter Zusatz von Aceton der Elektrolyse unterworfen wurde. Da bei dem während fünf Stunden mit 1,5 Amp. Stromstärke durchgeführten Versuch sehr viel Gas entwickelt wurde, konnte man schon hieraus schliessen, dass Reduktion, wenn überhaupt, nur sehr langsam vor sich geht. Bei der am Schlusse ausgeführten Titration stellte es sich heraus, dass der entwickelte Wasserstoff dem vom Elektrolyten aufgenommenen Sauerstoff vollständig äquivalent war. Es ergibt sich also, dass in der Lösung überhaupt keine Reduktion eingetreten ist.

Versuch mit Natriumnitrit.

Während neutrale Sulfitlösungen nur der Oxydation zugänglich sind, lässt sich Natriumnitrit durch Elektrolyse sowohl oxydieren wie reduzieren. Die Oxydation führt zu Nitrat; bei der Reduktion ist nach Versuchen, die von einer Anzahl von Forschern ausgeführt wurden (Zorn, Ber. d.

deutsch. Chem. Ges. **12**. 1509; Ber. Suler Zeitschr. f. Elektr. Chem. **7**. 1901; E. Müller und Weber ebenda **9**. 955), in der Hauptsache die Bildung von Ammoniak zu erwarten.

Zur Orientierung über das Verhalten des Natriumnitrits bei der Wechselstromelektrolyse führte ich den folgenden Versuch aus. Eine 20 % Natriumnitritlösung wurde abwechselnd mit einer Stromstärke von 2 und 3 Amp. sechs Stunden elektrolysiert. Dabei entwickelten sich im ganzen nur 66 ccm Gas, während aus dem gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Natriumsulfitvoltameter 1100 ccm Gas entstanden waren. Es geht schon hieraus hervor, dass in der Tat sowohl Oxydation wie Reduktion des Nitris eingetreten sein muss. Das erhaltene Gas wurde analysiert und ergab die Anwesenheit von 4,8 ccm Sauerstoff, 6,0 ccm Wasserstoff und 55,6 ccm Stickstoff. Wenn die dem Luftsauerstoff entsprechende Stickstoffmenge von 19.2 ccm vom Gesamtstickstoffgehalt in Abzug gebracht wird, so wurden bei dieser Elektrolyse 6,0 ccm Wasserstoff und 36.4 ccm Stickstoff gebildet. Es ist also neben sehr wenig Wasserstoff verhältnismässig viel freier Stickstoff entwickelt worden. Die Entstehung desselben kann nur dadurch erklärt werden, dass das durch Reduktion des Nitrits entstandene Ammoniak gleichfalls neben dem Nitrit der oxydierenden Wirkung des Wechselstroms unterliegt, wobei es in Stickstoff und Wasser übergeht. Die intermediäre Bildung von Ammoniak liess sich leicht nachweisen; eine Probe des Elektrolyten ergab mit Nesslers Reagens die charakteristische rotbraune Färbung.

Versuche mit Ammoniak.

Auf Grund des Ergebnisses dieser Elektrolyse wurden die Versuche mit Natriumnitrit nicht weiter fortgesetzt, sondern sofort das Verhalten des Ammoniaks bei der Wechselstromelektrolyse studiert. Wässrige Ammoniaklösung leitet den Strom sehr schlecht, sodass direkte Versuche mit derselben nicht ausgeführt werden konnten. Es war vielmehr notwendig, derselben zur Erhöhung der Leit-

fähigkeit einen gut leitenden Elektrolyten zuzusetzen, als solcher diente Ammonsulfat, da durch dessen Zusatz Komplikationen nicht herbeigeführt werden können. Dies geht aus zwei Versuchen hervor, die mit einer $^1/_1$ und $^2/_1$ normalen Ammonsulfatlösung bei einer Stromstärke von 1,5 Amp. längere Zeit durchgeführt wurden; es trat absolut keine Gasentwicklung ein, auch die Elektroden erlitten in keiner Weise eine erkennbare Veränderung.

Durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks an der jeweiligen Anode wird Stickstoff und Wasser gebildet; da aber eine Reduktion des Ammoniaks nicht eintreten kann, muss der gleichzeitig an der Kathode entstehende Wasserstoff in freiem Zustand auftreten. Die durch Elektrolyse gebildeten Volume von Wasserstoff und Stickstoff stehen natürlich im Verhältnis 3:1, wie die folgende Reaktionsgleichung ersehen lässt.

Kathode	Anode
—	$2\,NH_3$
$+\quad 6\,H$	$+\,3\,O$
$3\,H_2$	$N_2 + 3\,H_2O$

Es ist anzunehmen, dass ausser Oxydation eine wesentliche Sauerstoffentwicklung nicht eintritt, da ja im besonderen Fall der Wechselstromelektrolyse die Bildung freien Sauerstoffs durch die sofort darauf folgende Wasserstoffentwicklung durch Rückbildung in Wasser unmöglich gemacht wird. Allerdings ist es hier im Gegensatz zur neutralen Sulfitlösung nicht vollständig ausgeschlossen, dass geringe Mengen von Sauerstoff in freiem Zustand entweichen können. Ich versuchte den Nachweis in der Weise zu liefern, dass ich eine Lösung, die bezogen auf ihren Gehalt an Ammoniak und Ammonsulfat $^1/_1$ normal war lange Zeit elektrolysierte und das erhaltene Gas fortlaufend analysierte. Während das Gas am Anfang noch viel Sauerstoff enthielt, der aus der Luft stammte, zeigten die späteren Proben rasche Abnahme des Sauerstoffsgehalts; es gelang aber nicht ein vollkommen Sauerstoff freies Gas zu erhalten. Der Gehalt an Sauerstoff betrug bei den später durchgeführten Gasanalysen

konstant 0,5 %. Bei der Unvollkommenheit der gasanalytischen Apparate und Untersuchungsmethoden ist es sehr leicht möglich, dass dieser Sauerstoff immer noch der Luft entstammt. Eine grosse Bedeutung braucht ihm aber selbst für den Fall, dass er durch Elektrolyse entstanden ist nicht beigemessen zu werden, da seine Menge ausserordentlich gering ist.

Wenn bei der Elektrolyse ausser der Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Wasser noch Nebenreaktionen eintreten, so können diese nur darin bestehen, dass sich salpetrige Säure und Salpetersäure bilden; Vorgänge, die mit Gleichstrom sehr leicht eintreten, wie die Untersuchungen von E. Müller und F. Spitzer (Zeitschr. f. Elektr. Chem. **11**. 917) lehren. Das Eintreten solcher Reaktionen muss schon bei der Gasanalyse zum Ausdruck kommen, insoferne zu wenig Stickstoff gefunden wird im Verhältnis zu der gleichzeitig entwickelten Wasserstoffmenge.

Bei den zunächst beschriebenen Versuchen handelt es sich hauptsächlich darum, festzustellen, welchen Veränderungen die Geschwindigkeit der Gasentwicklung durch Änderung der Konzentration der Lösung an Ammoniak und Ammonsulfat unterworfen ist. Die Anordnung des Apparates war dieselbe wie bei den Versuchen mit Kaliumsulfit; bei der grossen Flüchtigkeit des Ammoniaks war es aber doch notwendig zwischen Elektrolysengefäss und Eudiometerröhren eine mit Normalsäure beschickte Waschflasche einzuschalten. Um das Entweichen von gasförmigem Ammoniak möglichst zu verhindern wurde die Elektrolysenzelle während des ganzen Versuchs kräftig mit fliessendem Wasser gekühlt. Eine Verdrängung der im Elektrolysengefäss befindlichen Luft wie bei den Sulfitversuchen ist nicht notwendig, da ja Reaktionen zwischen dieser und dem Elektrolyten nicht eintreten können.

Die Elektrolysen wurden immer 2 ½ Stunden mit 1,5 Amp. Stromstärke in 180 ccm Lösung durchgeführt; die Resultate dieser Untersuchungen sind in nachfolgender Tabelle vereinigt.

Gehalt der Lösung an Ammoniak	1/1 n	2/1 n	2/1 n
Ammonsulfat	1/1 n	1/1 n	2/1 n
Spannung in Volt	4,4	2,8	3,2
Gesamtgasmenge in ccm .	545	629	706
Zeit zur Bildung von 100 ccm Gas in Minuten .	27	23	21
Reduziertes Gasvolumen in ccm	464,5	540,6	608,6
Hieraus ergibt sich die gebildete Wasserstoffmenge in ccm	348,3	405,4	456,4
Gewichtsabnahme der Elektroden in gr . . .	0,1292	0,1427	0,1908

Es ergibt sich also, dass mit Erhöhung der Konzentration an Ammoniak, wie auch an Ammonsulfat stärkere Gasentwicklung eintritt. Die Zeitintervalle zur Bildung von je 100 ccm Gas sind während desselben Versuchs annähernd die gleichen. Die Elektrodenabnahme ist in diesen ammoniakalischen Lösungen eine überraschend grosse; sie nimmt mit Erhöhung der Konzentration mehr und mehr zu. Hieraus kann man schliessen, dass die Bildung der Platinammoniakbasen bei höherer Ammoniakkonzentration leichter erfolgt. Die Spannung steigt mit Erhöhung des Ammoniakgehalts, da ja hierdurch der Widerstand der Lösung vergrössert wird; umgekehrt hat natürlich die Vergrösserung der Ammonsulfatkonzentration eine Erniedrigung der Spannung zur Folge.

Die Wasserstoffentwicklung ist aber stets geringer als bei den neutralen Kaliumsulfitlösungen gleichen Normalgehalts. Aus 1/1 und 2/1 Normal-Kaliumsulfitlösung wird nämlich mehr als doppelt so viel Wasserstoff in gleicher Zeit mit derselben Stromstärke entwickelt und zwar 912,5

bezw. 940,3 ccm gegenüber nur 405,4 bezw. 456,4 ccm aus den entsprechenden Ammoniaklösungen.

Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass das Sulfit ein bedeutend besserer Depolarisator für Sauerstoff ist, als das Ammoniak. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, dass in den Sulfitlösungen $SO_3^{=}$ Jonen vorhanden sind, die sehr leicht mit Sauerstoff reagieren, während in den Ammoniaklösungen die Sauerstoffaufnahme nur unter Sprengung der in der Lösung vorhandenen Ammoniakmoleküle erfolgen kann.

Bei diesen Versuchen war es nicht angängig einzelne im Eudiometerrohr aufgefangene Anteile des Gases zu analysieren, da bei den ausserordentlich verschiedenen spezifischen Gewichten der vorhandenen Gasbestandteile leicht Entmischung eintritt, die Analyse daher ein falsches Bild gibt und niemals das Verhältnis 1 : 3 für die durch Elektrolyse gebildeten Stickstoff- und Sauerstoffmengen konstatiert werden kann. Es war daher notwendig, dass man die gesamte bei einer Elektrolyse entwickelte Gasmenge auffängt und hievon nun einzelne Proben untersucht.

Zu diesem Zweck wird das Gas in einem $^1/_2$ Liter-Messkolben aufgefangen, welcher umgekehrt aufgestellt und mit einem zur Aufnahme zweier Röhren diendenden doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war, von welchen die eine bis auf den Boden des Messkolbens reichte, während die andere direkt unterhalb des Stopfens endigte. Durch die erste wurde das entwickelte Gas eingeleitet, das dadurch verdrängte Wasser floss aus der anderen Röhre ab. Selbstverständlich wurde an der Marke des Kolbens eine entsprechende Korrektur wegen des Volumens der darin befindlichen Glasröhre angebracht. Am Beginn des Versuchs ist es notwendig zuerst kurze Zeit zu elektrolysieren, bevor man die Quetschhähne öffnet um einen kleinen Überdruck im Elektrolysengefäss zu erzeugen; hierdurch wird verhindert, dass Wasser aus dem Messkolben in die Waschflasche eindringen kann. Nachdem das Wasser aus dem Kolben bis zur Marke verdrängt war, also 500 ccm Gas durch Elektrolyse entstanden waren, wurde der Versuch unterbrochen.

Mit dieser Anordnung des Apparates wurden Untersuchungen mit $^1/_1$ und $^2/_1$ normalen Ammoniaklösungen durchgeführt, die ausserdem Ammonsulfat in solcher Menge enthielten, dass ihr Gehalt doppelt normal war, weil bei dieser Konzentration die Leitfähigkeit am grössten ist.

Neben der genauen Messung und Gasanalyse wurde bei diesen Versuchen gleichzeitig auch die Menge des im Elektrolyten zerstörten Ammoniaks durch Titration mit Normalsäure am Beginn und Schluss der Elektrolyse bestimmt. Von dem hierbei erhaltenen Wert muss noch die durch die Normalsäure in der Waschflasche zurückgehaltene Ammoniakmenge in Abzug gebracht werden. Aus der Menge des verschwundenen Ammoniaks lässt sich nun die derselben entsprechende Wasserstoff- und Stickstoffmenge berechnen und mit den tatsächlich bei der Gasanalyse erhaltenen Werten vergleichen.

Bei der Elektrolyse der $^1/_1$ normalen Lösung wurden mit 1,5 Amp. Stromstärke bei einer Spannung von 2,8 Volt in 120 Minuten 500 ccm Gas gebildet. Zwei Gasanalysen ergaben das gleiche Resultat, es enthielten 100 ccm : 12,2 ccm Sauerstoff; 31,9 ccm Wasserstoff und 55,9 Stickstoff.

Der Elektrolyt enthielt nach Beendigung des Versuchs um 9,0 ccm Normal-Ammoniaklösung weniger; in der Waschflasche ist eine 0,6 ccm Normalsäure entsprechende Menge Ammoniakgas zurückgehalten worden, sodass der durch Oxydation in der Lösung entstandene Gesamtammoniakverlust 8,4 ccm beträgt. Unter der Annahme, dass bei der Elektrolyse nur Wasserstoff und Stickstoff entsteht, hätten dementsprechend:

$$8{,}4 \cdot 0{,}003 \text{ gr} = 0{,}0252 \text{ gr Wasserstoff}$$

$$\text{und } 8{,}4 \cdot 0{,}014 \text{ gr} = 0{,}1176 \text{ gr Stickstoff}$$

im aufgefangenen Gas enthalten sein müssen.

Auf Grund der Gasannalyse ergibt sich dagegen folgendes. Von der gefundenen Gesamtstickstoffmenge 65,9 ccm sind die den 12,2 ccm Luftsauerstoff nach folgender Gleichung

$$12{,}2 : x = 20{,}81 : 79{,}19$$

entsprechenden 46,4 ccm Luftstickstoff in Abzug zu bringen,

sodass durch Elektrolyse auf 31,9 ccm Wasserstoff 9,5 ccm Stickstoff entstanden sind. Im ganzen wurden aber 500 ccm Gas dieser Zusammensetzung bei 18° und 716 mm Barometerstand oder reduziert 432,4 ccm gebildet. Hieraus berechnen sich die entstandenen Wasserstoff- und Stickstoffmengen zu 333,1 ccm = 0,0298 gr Wasserstoff und 99,3 = 0,1244 gr Stickstoff.

Die hier erhaltenen Werte sind etwas grösser, als wie die oben aus der zerstörten Ammoniakmenge berechneten; der Unterschied ist jedoch nur ein verhältnismässig geringer. Eine grössere Genauigkeit lässt sich hier überhaupt nicht leicht erzielen, da wie das schon bei den Sulfitversuchen ausgeführt wurde die verschwundene Ammoniakmenge nur aus der Differenz zweier Titrationen gefunden werden kann, die besonders bei doppelt normaler Ammoniaklösung ausserordentlich klein ist Sie betrug beispielsweise für je 20 ccm des Elektrolyten nur 0,55 ccm; sodass ein Fehler von nur 0,05 ccm das Endresultat schon sehr stark beeinträchtigt.

Betrachtet man nur die bei der Gasanalyse erhaltenen Resultate so zeigt es sich, dass die Volumina Wasserstoff und Stickstoff nicht, wie man es nach der Oxydationsgleichung erwarten sollte, im Verhältnis 1 : 3 stehen, sondern dass der Wasserstoff in grösserer Menge im Gas enthalten ist. Im Elektrolyten müssen also Nebenreaktionen eingetreten sein und zwar in der Art, dass bei der Oxydation des Ammoniaks ausser Stickstoff und Wasser, auch noch salpetrige bezw. Salpetersäure gebildet wurden. Eine am Schluss der Elektrolyse ausgeführte Prüfung mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin ergab bestimmt die Anwesenheit geringer Mengen von salpetriger Säure; die Reaktion mit Brucinlösung auf Salpetersäure trat dagegen nur in so geringem Masse ein, dass deren Entstehung mit Sicherheit nicht behauptet werden kann.

Unter der Annahme, dass der Mehrgehalt des Gases an Wasserstoff nur infolge der Bildung von salpetriger Säure zustande kommt, lässt sich die Menge derselben mit Leichtigkeit in folgender Weise berechnen. Die Gesamtgasmenge

enthält nach Abzug des Luftstickstoffs noch 99,3 ccm Stickstoff, die durch Oxydation des Ammoniaks entstanden sein müssen. Dieser Menge entsprechen aber 3 · 99,3 ccm = 297,9 ccm Wasserstoff, sodass 35,2 ccm Wasserstoff zu viel gebildet wurden.

Anode		Kathode
$2\,NH_3 + 6\,O$	$= 2\,NO_2H + 2\,H_2O$	$6\,H_2$
$2\,NH_3 + 3\,O$	$= N_2 + 3\,H_2O$	$3\,H_2$

Aus diesem Schema ersieht man, dass bei der Bildung von zwei Molekülen salpetrige Säure aus zwei Molekülen Ammoniak gleichzeitig an der Kathode 6 Moleküle Wasserstoff gebildet werden, also drei Moleküle mehr wie bei der Oxydation von zwei Molekülen Ammoniak zu Stickstoff und Wasser.

Die Menge der nach dieser Voraussetzung gebildeten salpetrigen Säure ergibt sich daher aus der Proportion:

$$6 : 94 = 35{,}2 \cdot 0{,}0896 \text{ mgr} : x$$
$$(3\,H_2) : (2\,NO_2H)$$
$$x = 48{,}5 \text{ mgr } NO_2H$$

Eine derartig grosse Menge von salpetriger Säure kann aber im Elektrolyten nicht vorhanden sein, wie ein mit einer abgewogenen Menge von Natriumnitrit ausgeführter Vergleichsversuch ohne weiteres erkennen liess.

Man könnte aber auch annehmen, dass sich das Plus von Wasserstoff wenigstens zum Teil durch die Annahme einer geringen Entwicklung von freiem Sauerstoff bei der Elektrolyse erklären liesse. Unter dieser Voraussetzung wäre von dem Gesamtstickstoffvolumen eine zu grosse Menge Stickstoff als aus der Luft stammend, in Abzug gebracht worden. Nimmt man an, dass die bei den ersten Ammoniakversuchen im elektrolytisch entwickelten Gas enthaltenen Sauerstoffmengen nicht infolge der Unvollkommenheit der Apparate bei der Gasanalyse gefunden wurden, sondern tatsächlich aus der Lösung durch Elektrolyse entstanden sind, so wären bei dem jetzt durchgeführten Versuch 5 · 0,5 = 2,5 ccm elektrolytisch gebildeter Sauerstoff in das Gas übergegangen.

Da aber drei Volumen Sauerstoff zwei Volumen Stickstoff entsprechen, so bedeutet die Bildung von 2,5 ccm freien Sauerstoffs einen Verlust von 1,6 ccm Stickstoff. Andererseits entsprechen aber 2,5 ccm Sauerstoff 9,5 ccm Luftstickstoff, welche bei der Berechnung der Gasanalyse zu Unrecht abgezogen wurden. Im ganzen müssten also 11,1 ccm Stickstoff mehr entwickelt worden sein. Diesen sind aber 33,3 ccm Wasserstoff äquivalent, während das früher berechnete Plus von Wasserstoff 35,2 ccm beträgt.

Da nun die aus Ammoniak entstandene Menge salpetriger Säure viel kleiner ist, als aus der ersten Berechnung folgt, so könnte man in der Tat annehmen, dass die obige Überlegung wenigstens zum Teil zutrifft, bei der Elektrolyse also eine kleine Quantität Sauerstoff anodisch auftritt. Auch E. Müller und Spitzer (Zeitschr. f. Elektr. Chem. **11**. 917) haben bei der elektrolytischen Oxydation von Ammoniak mit Gleichstrom geringe Mengen von Sauerstoff nachgewiesen.

Die Elektrodenabnahme war während dieses Versuchs eine verhältnismässig sehr grosse, sie betrug 0,1275 gr.

Ein mit doppelt normaler Ammoniaklösung unter sonst völlig gleichen Bedingungen durchgeführter Versuch lieferte ganz ähnliche Resultate. Innerhalb 108 Minuten wurden mit 1,5 Amp. Stromstärke bei einer Spannung von 3,0 Volt 500 ccm oder reduziert 437,6 ccm Gas entwickelt. Die vollkommen übereinstimmenden Analysen zweier Proben ergaben in 100 ccm einen Gehalt von 12,2 ccm Sauerstoff; 31,6 ccm Wasserstoff und 56,2 ccm Stickstoff. Dem Luftsauerstoff entsprechen 46,4 ccm Stickstoff, sodass im ganzen 334,0 ccm = 0,0299 gr Wasserstoff und 103,6 ccm = 0,1300 gr Stickstoff durch Elektrolyse enstanden sind.

Durch die im Elektrolyten und in der Waschflasche ausgeführten Titrationen wurde festgestellt, dass durch Oxydation 9,1 ccm Normal-Ammoniaklösung zerstört wurden. Dieser Menge entsprechend hätten

$$9{,}1 \cdot 0{,}003 \text{ gr} = 0{,}0273 \text{ gr Wasserstoff}$$

und $9{,}1 \cdot 0{,}014 \text{ gr} = 0{,}1274 \text{ gr Stickstoff}$

gebildet werden sollen. Auch hier sind also die aus dem verbrauchten Ammoniak berechneten Werte für Stickstoff und

Wasserstoff zu klein, gegenüber den tatsächlich durch Gasanalyse bestimmten. Der Nachweis von salpetriger Säure gelang in dieser Lösung ebenso gut wie bei der vorhergegangenen Elektrolyse; hiermit stimmt auch überein, dass die im entwickelten Gas enthaltene Wasserstoffmenge um 23,2 ccm zu gross ist, gegenüber der durch Elektrolyse entstandenen Stickstoffmenge.

In dieser konzentrierteren Ammoniaklösung hat die Gewichtsminderung der Elektroden noch zugenommen, sie ist auf 0,1356 gr gestiegen.

Bei allen mit Ammoniaklösungen durchgeführten Elektrolysen trat im weiteren Verlauf derselben schwache Gelbfärbung der Elektrolyten ein, die von aufgelöstem Platin herrührt. Durch besondere Versuche wurde auch stets die Anwesenheit von Platin in den Lösungen sicher festgestellt.

Versuche mit alkalischen Ammoniaklösungen.

Die Elektrolyse alkalischer Natriumsulfitlösungen hat gezeigt, dass ein Zusatz freien Alkalis die Gasentwicklung beträchtlich verringert und zwar um so mehr, je mehr der Alkaligehalt der Lösung zunimmt. Zwei Versuche, die in mit Natriumhydroxyd versetzten Ammoniaklösungen durchgeführt wurden, ergaben, dass auch in diesen Lösungen Alkalizusatz die Gasentwicklung in gleicher Weise beeinflusst. Die Versuche wurden $1^1/_2$ Stunden mit 1,5 Amp. Stromstärke in $^1/_1$ n Ammoniaklösung durchgeführt, die bezogen auf ihren Gehalt an freien Alkali $^1/_{10}$ und $^1/_1$ normal waren.

Aus der $^1/_{10}$ normalen Lösung enstanden bei einer Spannung von 20 Volt 250 ccm oder reduziert 216,5 ccm Gas; aus der $^1/_1$ normalen Lösung wurden dagegen bei einer Spannung von 2,2 Volt nur 203 ccm reduziert 175 ccm Gas entwickelt. Durch eine Prüfung mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin konnte auch in diesen Lösungen nach Beendigung der Elektrolysen salpetrige Säure nachgewiesen werden. Die Reaktion war jedoch bedeutend schwächer wie bei allen früheren Versuchen. Die Elektrodenabnahme war beim ersten Versuch bedeutend grösser, sie betrug 0,0319 gr gegen 0,0127 gr bei der zweiten Elektrolyse.

Versuche mit Elektroden aus verschiedenen Metallen.

Da bei der Elektrolyse der Ammoniaklösungen die Platinelektroden ausserordentlich stark angegriffen wurden, erschien es wünschenswert, auch das Verhalten anderer Metalle als Elektroden bei diesen Versuchen kennen zu lernen. An Stelle des Platins wurden Eisen, Nickel, Kupfer, Blei und Silber in Anwendung gebracht, die drei ersten als Netze, die beiden letzten in Form von Blechen. Die Grösse aller dieser Elektroden war genau die gleiche wie die der bisher verwendeten Platinnetze.

Als Elektrolyt diente eine zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Natriumhydroxyd versetzte Ammoniaklösung, die in Bezug auf ihren Gehalt an beiden Substanzen $^1/_1$ normal war. Während bei Verwendung der Eisen-, Nickel- und Kupferelektroden durch einen Strom von 1,5 Amp. überhaupt keine Gasentwicklung eintrat, konnte an den Blei- und Silberelektroden wenigstens das Auftreten einer geringen Menge ganz kleiner Glasbläschen konstatiert werden. Die Elektroden selbst überzogen sich innerhalb kürzester Zeit mit einem sehr feinen Pulver des betreffenden Metalls. Es trat also bei allen Elektrolysen Auflösung und sofortige Wiederabscheidung des Metalles ein, wodurch natürlich jede Gasentwicklung unmöglich wurde. Bei dem mit Kupferelektroden ausgeführten Versuch fand auch ganz geringe Auflösung des Metalls im Elektrolyten statt. Diese Untersuchungen zeigen also, dass als einziges Elektrodenmaterial für die Elektrolyse solcher ammoniakalischer Lösungen nur Platin in Betracht kommen kann.

Mischungen von Ammoniaklösung mit schwefliger Säure und Sulfitlösungen.

Die Versuche mit neutralen Sulfitlösungen einerseits und mit Ammoniaklösungen andererseits haben gezeigt, dass in beiden Fällen durch Elektrolyse mit Wechselstrom ziemlich energische Reaktionen in der Art eintreten, dass der hiebei entstehende Sauerstoff mit den Elektrolyten reagiert, während der gleichzeitig gebildete Wasserstoff in freiem Zustand auf-

tritt. Aus den Ammoniaklösungen entsteht nebenbei noch als Endprodukt der Oxydation freier Stickstoff. Werden nun Mischungen von Ammoniaklösung mit freier schwefliger Säure oder Sulfitlösungen der Elektrolyse unterworfen, so kann man aus der Zusammensetzung der hierdurch gebildeten Gase auf die Vorgänge im Elektrolyten schliessen.

In Mischungen von Ammoniaklösung und schwefliger Säure sind ja nach den Mengenverhältnissen der Komponenten verschiedene Reaktionsvorgänge zu erwarten. Bei Gegenwart von überschüssigem Schwefeldioxyd, also in saurer Sulfitlösung, wird wie bei der Elektrolyse der analogen Kaliumsulfitlösungen eine nennenswerte Wasserstoffentwicklung nicht eintreten, da auch hier die intermediäre Bildung von hydroschwefliger Säure möglich ist. In einer neutral reagierenden Mischung dieser Substanzen werden es wohl die $SO_3 = =$ Jonen allein sein, die der Oxydation unterliegen, da ja wie die Versuche mit Ammonsulfat gezeigt haben, die Ammonium-Jonen nicht durch Wechselstrom oxydiert werden; es sei denn, dass in dieser neutralen Ammonsulfitlösung eine gewisse Menge von Ammoniakmolekülen infolge Hydrolyse vorhanden ist, die ja leichter als die $NH_4 =$ Jonen der Oxydation zugänglich sind. Bei einem Überschuss von Ammoniak, also in stark ammoniakalischen Sulfitlösungen, lässt sich voraus sehen, dass neben der Oxydation der $SO_3 =$ Jonen gleichzeitig auch eine solche des Ammoniaks unter Stickstoffbildung erfolgt. Alle diese Vorgänge müssen sich natürlich durch die Gasanalyse genau verfolgen lassen.

Zur Ausführung dieser Versuche stellte ich mir durch Sättigen einer stark gekühlten 10% Ammoniaklösung mit Schwefeldioxydgas eine starke saure Ammonsulfitlösung her, die teils direkt, teils nach Zusatz verschiedener Ammoniakmengen der Elektrolyse unterworfen wurde.

Der erste Versuch, die saure Ammonsulfitlösung mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. zu elektrolysieren, ergab absolut keine Gasentwicklung. Die im Elektrolyten herrschende Spannung war ausserordentlich gering; sie betrug nur 1,8 Volt, ein Wert, bei welchem wie schon früher

mit Sulfitlösung durchgeführte Versuche gezeigt haben, keine Gasentwicklung eintritt. Auch in der durch Ammoniakzusatz eben neutral gemachten Lösung trat ebenso wenig Gasentwicklung ein; Spannung und Stromstärke waren die gleichen wie beim vorhergehenden Versuch

Nun wurde der neutralen Lösung überschüssiges Ammoniak hinzugefügt. Ein Zusatz von 10 ccm 25 % Ammoniaklösung bewirkte keine Veränderung im Verhalten der Lösung bei der Elektrolyse. Auch als der Gehalt an überschüssigem Ammoniak verdoppelt wurde blieb das Resultat ebenfalls noch negativ. Die Spannung betrug auch bei all diesen Elektrolysen trotz der gleichen Stromstärke nur 1,8 Volt.

Als dagegen die vierfache Menge überschüssigen Ammoniaks der neutralen Lösung zugesetzt wurde, setzte die Gasentwicklung sofort nach dem Einschalten eines Stromes von 1,5 Amp. an der ganzen Oberfläche der Elektroden kräftig ein und es entstanden 300 ccm Gas innerhalb 45 ½ Minuten. Bei diesem Versuch war die Spannung auf 2,2 Volt angestiegen. 98,2 ccm des aufgefangenen Gases enthielten 9,0 ccm Sauerstoff; 50,6 ccm Wasserstoff und 38,6 ccm Stickstoff. Bringt man die dem Luftsauerstoff entsprechende Stickstoffmenge vom Gesamtstickstoff in Abzug, so zeigt das Verhältnis, der durch Elektrolyse gebildeten Wasserstoff- und Stickstoffmengen (50,6 : 2,6), dass es hauptsächlich die in der Lösung enthaltenen SO_3 = Jonen sind, die mit dem Sauerstoff in Reaktion treten, dass aber auch etwas Ammoniak der Oxydation unterliegen könnte.

Da die im Elektrolysengefäss über der Lösung befindliche Luft die Genauigkeit des Gasanalysenresultats wesentlich beeinträchtigt, wurde ein zweiter Versuch mit derselben Lösung bei vollständig gefüllter Elektrolysenzelle längere Zeit durchgeführt Unter genau gleichen äusseren Bedingungen entstanden in 177 ½ Minuten 1200 ccm oder reduziert 1023 ccm Gas.

Während dieses Versuchs wurden zwei Proben des entstandenen Gases analysiert, wobei nachstehende fast völlig übereinstimmende Resultate erhalten wurden, obwohl

die eine Probe 90 Minuten nach Beginn, die andere am Schluss der Elektrolyse entnommen wurde.

	ccm	ccm
Gesamtgasmenge	99,4	99,7
Amoniak	0,3	0,3
Sauerstoff	0,6	0,6
Wasserstoff	92,7	92,7
Gesamtstickstoff	5,5	6,3
Luftstickstoff	2,4	2,4
Stickstoff durch Elektrolyse gebildet	3,1	3,9

Aus diesen Resultaten geht hervor, da die gebildeten Wasserstoffmengen vollständig gleich, die Stickstoffmengen annähernd gleich sind, dass die Reaktion während des ganzen Versuchs in demselben Sinn stattgefunden hat. Die Stickstoffmengen sind so beträchtlich, dass sie sicher nur durch Oxydation von Ammoniak entstanden sein können.

Dem Mittelwert von 3,5 ccm elektrolytisch gebildeten Stickstoff entsprechend sind gleichzeitig 10,5 ccm Wasserstoff durch Elektrolyse gebildet worden. Die Gesamtwasserstoffmenge beträgt aber 92,7 ccm, sodass infolge Anwesenheit des Sulfits 82,2 ccm Wasserstoff entstanden sind. Aus diesen Werten ergibt sich aber, dass auf die Reaktion des durch Elektrolyse entstandenen Sauerstoffs mit Sulfit ein Anteil von 88,7 % trifft, während zur Oxydation von Ammoniak nur 11,3 % der Gesamtsauerstoffmenge verwendet wurden.

Es ist sehr auffällig, dass die Gasentwicklung erst in dieser so viel überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung

(auf 289 ccm neutral reagierende Ammonsulfitlösung 98 ccm 25 % Ammoniakflüssigkeit) eine ziemlich energische ist, während in allen weniger Ammoniak enthaltenden Mischungen gar keine Gasentwicklung eintritt. Man sollte annehmen, dass in dem Moment, wo die Lösung alkalisch reagiert das Salz der Formel $(NH_4)_2SO_3$ vorliegt, welches in Analogie mit den neutralen Alkalisulfitlösungen die Bildung von beträchtlichen Mengen Wasserstoff ermöglichen müsste.

Eine weitere Stütze dieser Annahme bilden die Ergebnisse der nachfolgend beschriebenen Versuche, die mit Mischungen von 25 % Ammoniaklösung einerseits und neutraler sowie saurer Kaliumsulfitlösung andererseits durchgeführt wurden.

Zunächst wurde eine Mischung, aus 180 ccm sekundärer $^{7,3}/_1$ normaler Kaliumsulfitlösung und 10 ccm 25 % Ammoniaklösung bestehend, mit 1,5 Amp. bei 2,0 Volt Spannung elektrolysiert. Die Gasentwicklung setzt sofort kräftig ein; innerhalb 16,5 Minuten wurden 100 ccm Gas gebildet. Gemische, die die 4 und 10 fache Menge überschüssiger 25 % Ammoniaklösung enthielten, lieferten genau das gleiche Resultat. Die Spannung war natürlich in diesen Lösungen infolge des grösseren Widerstands gestiegen, sie betrug 2,2 und 2,5 Volt.

Wesentlich anderes Verhalten zeigen dagegen die aus saurer Sulfitlösung und 25 % Ammoniakflüssigkeit bereiteten Mischungen.

Aus einem Gemisch von 180 ccm $^6/_1$ normaler primärer Kaliumsulfitlösung und 10 ccm Ammoniak wurden in einer Viertelstunde mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. bei 1,8 Volt Spannung nur 12 ccm Gas entwickelt. In der primären Sulfitlösung ohne Ammoniakzusatz konnte bei gleicher Stromstärke und Spannung auch innerhalb $1\,^1/_2$ Stunden keine Gasentwicklung beobachtet werden.

Eine Steigerung des Ammoniakgehalts der Lösung auf den doppelten Betrag hatte ein Ansteigen der Spannung auf 2,0 Volt zur folge; zugleich nahm aber auch die Gas-

entwicklung etwas zu, in einer halben Stunde konnten 56 ccm Gas gemessen werden.

In einem aus 155 ccm Sulfitlösung und 35 ccm 25 % Ammoniaklösung zusammengesetzten Elektrolyten von stark alkalischer Reaktion trat sofort nach dem Einschalten des Stroms kräftige Gasentwicklung ein, sodass schon innerhalb 13 Minuten 100 ccm Gas entstanden.

Mit der gleich zusammengesetzten Lösung wurde ein zweiter Versuch längere Zeit durchgeführt, bei welchem aber auch wieder zur Erzielung genauer Gasanalysenresultate das Elektrolysengefäss vollständig gefüllt wurde um daraus die Luft soweit als möglich zu verdrängen. In 148 Minuten entstanden bei einer Spannung von 2,0 Volt mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. 1200 ccm oder reduziert 1038 ccm Gas.

Da zwei Gasanalysen, die 75 Minuten nach Beginn und am Schluss der Elektrolyse ausgeführt wurden, vollständig übereinstimmende Resultate ergaben, so hat während des Versuchs eine Änderung des elektrolytischen Vorgangs nicht stattgefunden.

	ccm	ccm	Mittelwert
Gesamtgasmenge	100	100	100
Amoniak	0,2	0,2	0,2
Sauerstoff	0,3	0,3	0,3
Wasserstoff	97,4	97,6	97,5
Gesamtstickstoff	2,1	1,9	2,0
Luftstickstoff	1,2	1,2	1,2
Stickstoff durch Elektrolyse gebildet	0,9	0,7	0,8

Dem durch Elektrolyse gebildeten Stickstoff (0,8 ccm) entsprechen 2,4 ccm Wasserstoff, sodass bei Oxydation des Sulfits kathodisch 95,1 ccm Wasserstoff entstanden sind. Hieraus folgt, dass 97,3 % des elektrolytisch entstandenen Sauerstoffs mit den SO_3 =Jonen in Reaktion getreten sind, gegenüber nur 2,5 %, die mit den in der Lösung enthaltenen Ammoniak reagiert haben.

Aus den Resultaten aller Untersuchungen, die mit aus Ammoniak und Sulfitlösungen bestehenden Elektrolyten ausgeführt wurden, geht hervor, dass die Reaktion des Sauerstoffs fast ausschliesslich mit dem Sulfit erfolgt. Dies lässt sich wohl damit erklären, dass infolge der elektrolytischen Dissociation SO_3 =Jonen in der Lösung vorhanden sind, die an und für sich schon sehr leicht mit Sauerstoff reagieren. Sie sind es aber auch, die durch den Strom selbst an die Anode geführt werden und daher viel leichter in Reaktion treten können wie die in der Lösung enthaltenen Ammoniakmoleküle.

Elektrolytische Reduktionsversuche bei Gegenwart von Ammoniak.

Bei der Elektrolyse der Sulfitlösungen erwähnte ich schon Versuche, die zu dem Zweck unternommen wurden den bei der Wechselstromelektrolyse dieser Lösungen auftretenden Wasserstoff zu Reduktionszwecken auszunützen. Diese Versuche hatten aber keinen unmittelbaren Erfolg und waren so wenig aussichtsvoll, dass sie nicht weiter fortgesetzt wurden. Da nun aber auch bei der Elektrolyse der Ammoniaklösungen ziemlich kräftige Wasserstoffentwicklung eintrat erschien es angezeigt auch unter Verwendung dieses Elektrolyten solche Reduktionsprozesse zu versuchen.

Es sei zunächst ein Versuch mit Zimmtsäure kurz erwähnt, der mit einer Lösung von 14 gr Zimmtsäure in 70 ccm 10 % Ammoniaklösung unter kräftiger Kühlung 11 Stunden durchgeführt wurde. Bei einer konstanten Stromstärke von 3,0 Amp. schwankte die Spannung zwischen 18 und 21 Volt. Die Gasentwicklung war während des ganzen Versuchs nicht sehr beträchtlich.

Im Laufe der Elektrolyse färbte sich der Elektrolyt tief dunkelbraun und hatte den charakteristischen Geruch des Benzaldehyds. Dieser wurde durch Ausschütteln mit Äther entfernt und der wässerige Teil mit Salzsäure bis zur Tropeolinreaktion versetzt, hierdurch entstand ein hellbrauner Niederschlag der abfiltriert wurde. Die Untersuchung desselben, die in gleicher Weise, wie beim Sulfitversuch angegeben ausgeführt wurde, ergab die vollständige Abwesenheit von Hydrozimmtsäure, die sich nicht einmal durch den Geruch konstatieren liess. Im Filtrat des Zimmtsäureniederschlags, das intensiv braunrot gefärbt war, sind beträchtliche Mengen von Platin enthalten. Die Elektrodenabnahme betrug 0,9552 gr.

Die Reduktion der Zimmtsäure gelang also auch auf diesem Wege nicht. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass sich die Wechselstromelektrolyse für diese Zwecke überhaupt nicht eignet, da der Druck, unter welchem der Wasserstoff an der Elektrode entweicht zu gering ist. Interessant ist auch hier die Bildung von Aldehyd dessen Entstehung infolge oxydativer Spaltung des Zimmtsäuremoleküls an der doppelten Bindung erfolgt. Die Zimmtsäure wird also auch in dieser ammoniakalischen Lösung leichter oxydiert wie reduziert.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie die Zimmtsäure zeigt die gleichfalls ungesättigte Akonitsäure bei der Elektrolyse mit Wechselstrom in ammoniakalischer Lösung.

Eine wässerige Auflösung von 10 gr Akonitsäure wurde mit Sodalösung neutralisiert sodann 75 ccm 25 % Ammoniaklösung zugegeben und mit destilliertem Wasser auf 300 ccm verdünnt. Die bei der Elektrolyse entstandenen Gase wurden aufgefangen und von Zeit zu Zeit analysiert um aus dem Verhältnis der hierbei gebildeten Wasserstoff- und Stickstoffmengen annähernd die Stromausbeute berechnen zu können. Tritt gar keine Reduktion im Elektrolyten ein so entstehen nach der schon früher erwähnten Gleichung auf ein Volumen Stickstoff drei Volumen Wasserstoff. Ist nun die gefundene Wasserstoffmenge geringer als der Stickstoff-

menge entspricht so hat Reduktion im Elektrolyten stattgefunden über deren Umfang die Differenz zwischen tatsächlich gefundener und der dem Stickstoff theoretisch entsprechender Wasserstoffmenge Aufschluss gibt.

Die akonitsaures Natrium enthaltende Lösung wurde $5^{3}/_{4}$ Stunden mit einer Stromstärke von 1,5 Amp. und einer Spannung von 5,0 Volt elektrolysiert. Bei einem Barometerstand von 714 mm wurden bei 21° insgesamt 1600 ccm Gas aufgefangen. Die Analyse dreier Proben lieferten das überraschende Resultat, dass immer mehr Wasserstoff gefunden wurde, als dem durch Elektrolyse gebildeten Stickstoff theoretisch entspricht.

Zeit der Messung nach Beginn des Versuchs in Minuten .	65	130	262
	ccm	ccm	ccm
Gesamtgasmenge	100	98,2	99,7
Amoniak	0,7	0,3	0,8
Sauerstoff	3,1	0,3	0,3
Kohlenoxyd	0,3	0,6	0,6
Wasserstoff	66,5	74,3	75,7
Stickstoff	29,4	22,7	22,3
Luftstickstoff	11,8	1,1	1,1
Stickstoff durch Elektrolyse	17,6	21,6	21,2
Äquivalente Wasserstoffmenge	52,8	64,8	63,6
Also Plus von Wasserstoff .	13,7	9,5	12,1

Es hat also in dieser Lösung nicht nur keine Reduktion der Akonitsäure stattgefunden, sondern dieselbe ist im Gegenteil durch den bei der Elektrolyse auftretenden Sauerstoff teilweise unter Sprengung des Moleküls oxydiert worden. Die hiebei auftretende Kohlensäure wird von dem in der Lösung im Ueberschuss vorhandenen Ammoniak absorbiert, kann also bei der Gasanalyse nicht konstatiert werden; die ausserdem festgestellten minimalen Mengen von Kohlenoxyd sind ebenfalls Produkt der teilweisen Oxydation der Akonitsäure. Der Versuch wurde abgebrochen und auf weitere Verarbeitung der Lösung verzichtet.

Aus dem soeben Angeführten geht hervor, dass die Akonitsäure zu elektrolytischer Reduktion mit Wechselstrom ebenso wenig geneigt ist wie die Zimmtsäure. Bei den nachfolgenden Versuchen wurden einige mit elektrolytischem Wasserstoff leichter reagierende Nitroverbindungen verwendet und mit Ammoniaklösung gemischt der Elektrolyse unterworfen.

Nitrobenzol.

Wegen der Unlöslichkeit des Nitrobenzols im Wasser musste diese Untersuchung in alkoholischer Lösung durchgeführt werden. Zu diesem Zweck bereitete ich mir eine alkoholische Ammoniaklösung durch Einleiten von gereinigtem Ammoniakgas in gekühlten 96 % Alkohol bis zur Sättigung.

In 300 ccm wurden 3 gr Nitrobenzol aufgelöst, wodurch schwache Gelbfärbung eintrat. Als nun ein Strom von 1,5 Amp. eingeschaltet wurde, erwärmte sich die Lösung infolge ihres grossen Widerstandes sehr stark und nach 5 Minuten war die Temperatur schon auf 65° gestiegen, obwohl der Elektrolyt kräftig mit fliessendem Wasser gekühlt wurde. Um Verluste an Alkohol und Ammoniak möglichst zu vermeiden, wurde nun der Lösung zur Erhöhung der Leitfähigkeit solange alkoholisches Kali zugesetzt bis die Temperatur infolge des Stromdurchgangs nicht mehr höher als auf 23° stieg. Die Gasentwicklung war während des

ganzen 15¼ Stunden Versuchs eine verhältnismässig geringe. Der schwach hellgelbe Elektrolyt färbte sich im weiteren Verlauf der Elektrolyse dunkelrot, während sich die Elektroden auf den Innenseiten mit einem dunkelbraunen Überzug bedeckten. Schon durch den Geruch konnte die Bildung von Azobenzol konstatiert werden. Zur Isolierung desselben wurde folgendermassen verfahren.

Das im Elektrolyten vorhandene Gemisch von Nitrobenzol und Azobenzol wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Das Wasserdampfdestillat wurde wiederholt ausgeäthert, dann die ätherische Lösung mit geschmolzenem Calciumchlorid längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt um den noch vorhandenen Alkohol zu entfernen. Die ätherische Lösung wurde abermals mit Wasserdampf destilliert; das hierbei erhaltene Destillat wurde ausgeäthert, mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und dann der Äther abdestilliert.

Die Trennung des Gemisches von Azobenzol und Nitrobenzol führte ich durch die Herstellung des krystallisierten Additionsprodukts von Azobenzol mit Brom nach Werigo (A **165**. 212) aus. Das erhaltene rote Öl wurde auf zwei Reagensgläser verteilt und zu jedem 8 bis 10 ccm Chloroform und 1½ bis 2 ccm Brom zugegeben. Die verschlossenen Gläser wurden in Eis gestellt und 48 Stunden darin stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich an den Glaswandungen dicht gedrängt lange spiessförmige schwarzbraune Krystalle des Bromproduktes abgeschieden. Durch weiteres Stehenlassen, der in eine Krystallisationsschale abgegossenen Flüssigkeit, liess sich noch eine ganz geringe Menge der gleichen Krystalle gewinnen. Sie wurden auf einen Tonteller gestrichen um anhaftendes Nitrobenzol zu entfernen, dann in Alkohol gelöst um sie in Azobenzol zu verwandeln. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung blieben fast ganz schwarze Krystallblätter zurück, die mit Wasser in einen Kolben gebracht und mit Wasserdampf überdestilliert wurden. Das übergehende Azobenzol erstarrte im Kühlrohr zu schön roten Blättchen die sofort den richtigen Schmelzpunkt von 68° besassen. Eine Reduktion

des Nitrobenzols zu Anilin hat nicht stattgefunden, da beim Behandeln mit Brom die Bildung von Tribromanilin nicht beobachtet werden konnte. Obwohl die Annahme nahe liegt, dass durch Variation der Stromstärke, Temperatur und Konzentration des Elektrolyten günstigere Bedingungen für den Verlauf des Reduktionsprozesses erhalten werden können, ging ich auf nähere Untersuchung derselben nicht ein, da ich nur orientierende Versuche ausführen und vor allen Dingen auch das Verhalten einiger in Wasser löslicher Nitroverbindungen kennen lernen wollte. Zu diesen Versuchen dienten die Salze der Metanitrobenzoesäure und der Orthonitrozimmtsäure.

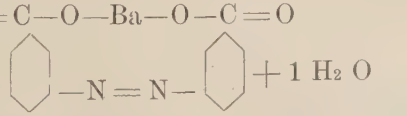
Die Anordnung des Apparats war bei diesen Untersuchungen genau die gleiche wie bei dem früher beschriebenen Versuch mit Akonitsäure. Die auch hier zur Bestimmung der Stromausbeute ausgeführten Gasanalysen ergaben aber wesentlich günstigere Resultate.

m-Nitrobenzoesäure.

Der Elektrolyt wurde durch Auflösen von 5 gr metanitrobenzoesaurem Natrium in 300 ccm einer Mischung von 75 ccm 25% Amoniaklösung mit destilliertem Wasser hergestellt. Da der Widerstand dieser Lösung noch zu gross war, wurden derselben 5 ccm $^{12}/_{1}$ Normal-Natronlauge zugesetzt. Als jetzt ein Strom von 1,5 Amp. eingeschaltet wurde, betrug die Spannung 4,5 Volt, die auch während des ganzen Versuchs konstant blieb. Es trat sofort ziemlich kräftige Gasentwicklung ein; gleichzeitig färbte sich die Lösung in der Nähe der Elektroden schwach gelb. In durchschnittlich 54 Minuten wurden 100 ccm Gas entwickelt. Eine nach drei Stunden ausgeführte Gasanalyse ergab folgende Zusammensetzung: 0,4 ccm Ammoniak; 0,4 ccm Sauerstoff; 46,3 ccm Wasserstoff und 50,1 ccm Stickstoff. Durch Elektrolyse sind also 46,3 ccm Wasserstoff und 50,1—1,5 = 48,6 ccm Stickstoff entstanden. Nach der am Anfang der Ammoniakversuche aufgestellten Reaktions-

gleichung entsprechen aber dieser Stickstoffmenge 3 · 48,6 = 145,8 ccm Wasserstoff, sodass 99,5 ccm Wasserstoff reduzierend auf den Elektrolyten eingewirkt haben. Daraus berechnet sich die Stromausbeute zu 68,2 %. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse nahm die Stromausbeute mehr und mehr ab; dies konnte man schon daraus schliessen, dass die Geschwindigkeit, mit der die Gasentwicklung erfolgt immer grösser wird. Die nach weiteren 3 1/4 Stunden vorgenommene Gasanalyse ergab in 96.5 ccm: 0,7 ccm Ammoniak; 0,1 ccm Sauerstoff; 63,1 ccm Wasserstoff und 30,6 ccm Stickstoff Hieraus berechnet sich die Stromausbeute zu 34,6 %. Die Elektrolyse wurde nicht weiter fortgesetzt sondern sofort die Untersuchung des Elektrolyten vorgenommen, der eine ziemlich dunkle Färbung aufwies.

Er wurde zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropeolinreaktion versetzt. Da die als Reduktionsprodukt erwartete m-Azobenzoesäure in Alkohol unlöslich ist, so konnte die nicht angegriffene m-Nitrobenzoesäure mit Alkohol ausgezogen werden. Der verbleibende Rückstand wurde solange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat die Abwesenheit von Schwefelsäure konstatiert werden konnte. Der ausgewaschene Rückstand hauptsächlich aus Azobenzoesäure bestehend wurde in möglichst wenig Ammoniak gelöst und aus der kochend heissen Lösung die Azobenzoesäure mit Bariumchlorid als unlösliches Bariumsalz abgeschieden. Der hier erhaltene Niederschlag war etwas hellbraun gefärbt, während das reine metaazobenzoesaure Barium als ein gelbes Pulver beschrieben wird. Es enthält noch geringe Mengen von Verunreinigungen. Zur Analyse wurde ein Teil des Bariumsalzes bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet, da es bei dieser Temperatur die Zusammensetzung



aufweist. Hierauf wurde es zur Bariumbestimmung im

Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. 0,8786 gr des getrockneten Salzes ergaben dabei 0,4804 gr Bariumsulfat entsprechend 32,19 % Barium während sich theoretisch 32,45 % Barium berechnen.

Unter dem Mikroskop erwies sich der Niederschlag als ein aus hellgelben glänzenden Krystallen bestehendes Gemenge, das noch einige wenige dunkle Partikelchen enthielt.

Die Abnahme der Elektroden ist bei diesem Versuch eine sehr grosse, sie betrug 0,3485 gr.

o-Nitrozimmtsäure.

Die Elektrolyse der o-Nitrozimmtsäure geschah in ganz analoger Weise. 5 gr derselben wurden in der gleichen Ammoniakflüssigkeit aufgelöst und zur Erhöhung der Leitfähigkeit 5 ccm $^{12}/_{1}$ normaler Natronlauge zugesetzt. Bei einer Spannung von 4,1 Volt wurde die hellbraun gefärbte Lösung mit 1,5 Amp. Stromstärke 577 Minuten elektrolysiert und hierdurch 1300 ccm Gas bei 714 mm Barometerstand und 21° entwickelt. Je 100 ccm desselben entstanden in nachstehend angeführten Zeitintervallen:

90 (I); 82; 63 (II); 55; 44; 43 (III); 37; 28; 28; 29; 26 (IV); 26; 26 Minuten.

Schon aus der hier sehr auffallenden Zunahme der Geschwindigkeit der Gasentwicklung kann man schliessen, dass die Stromausbeute allmählich immer geringer wird. Eine Bestätigung dieser Annahme bilden die nebenstehend zusammengefassten Resultate der Gasanalysen von vier Proben, die zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden.

Bei allen Gasanalysen wurde immer, wenn auch nur ganz geringe Mengen von Kohlenoxyd gefunden; ein Beweis dafür, dass auch Oxydation von Nitrozimmtsäure eingetreten sein muss Das dabei gleichzeitig entstehende Kohlendioxyd wird natürlich in der ammoniakalischen Lösung zurückgehalten.

	I ccm	II ccm	III ccm	IV ccm
Gesamtgasmenge	96,0	99,2	99,6	99,6
Ammoniak	0,0	0,5	0,6	0,6
Sauerstoff	12,1	1,1	0,6	0,2
Kohlenoxyd	0,4	0,8	0,8	0,3
Wasserstoff	12,3	42,6	55,5	72,6
Stickstoff	71,2	54,2	42,1	25,9

Luftstickstoff	46,0	4,2	2,3	0,8
Stickstoff durch Elektrolyse.	25,2	50,0	39,8	25,1
Äquivalente Wasserstoffmenge	75,6	150,0	119,4	75,3
Also Stromausbeute % . .	83,7	71,6	53,5	3,6

Nachdem die Stromausbeute nach 9½ stündiger Dauer einen so überaus geringen Betrag erreicht hatte, wurde der Versuch unterbrochen und der Elektrolyt auf die entstandenen Reduktionsprodukte verarbeitet.

Zur Entfernung des im Ueberschuss darin enthaltenen Ammoniaks wurde die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei schieden sich aus der konzentrierten Lösung deutlich erkennbare, rote Kryställchen und ein ebenso gefärbter pulveriger Niederschlag ab, von welchem abfiltriert wurde. Das so erhaltene ganz schwarz gefärbte Filtrat hatte den charakteristischen Geruch des Carbostyrils, das nur aus der bei der Reduktion gebildeten o-Amidozimmtsäure durch

Wasserabspaltung entstanden sein kann. Als zu dieser konzentrierten Lösung Salzsäure zur Abscheidung der freien Säuren zugesetzt wurde, erfolgte heftiges Aufbrausen. Die Lösung enthielt also Karbonate, ein weiterer Beweis für die schon auf Grund der Ergebnisse der Gasanalysen ausgesprochene Vermutung, dass auch eine teilweise Oxydation der Nitrozimmtsäure eingetreten sein muss Diese die freien Säuren enthaltende Lösung wurde mehrmals mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine geringe Menge braunrot gefärbten Rückstandes, der in Alkohol, Ammoniak, Eisessig und Amylalkohol löslich war. Aus der ammoniakalischen Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein flockiger, nicht krystallisierter Niederschlag aus. Mit Stannochlorid und Salzsäure trat ebenfalls keine Entfärbung ein, woraus man auf die Abwesenheit der Azogruppe schliessen könnte. Auf eine weitere Untersuchung des Produkts wurde wegen der schwierigen Reinigung und geringen Menge verzichtet.

Der beim Konzentrieren der ammoniakalischen Lösung hinterbliebene rot gefärbte Rückstand wurde aus möglichst wenig Wasser umkrystallysiert. Nach einigen Tagen hatten sich aus der Lösung tiefrot gefärbte, glänzende Krystalle abgeschieden, die sorgfältig aus der Lösung herausgenommen wurden. Nach Entfernung der Mutterlauge wurden sie auf dem Tonteller getrocknet. Die Gesamtmenge derselben betrug 0,3009 gr, die nach zweistündigem Verweilen im Exsikkator 0,0105 gr abnahm und einen weiteren Wasserverlust von 0,0718 gr durch Trocknen bei 100° erlitt.

Dieser rote Körper war ein Natriumsalz, wie durch Verbrennen auf dem Platinblech und Auftreten alkalischer Reaktion nach dem Lösen des Rückstands in Wasser konstatiert wurde. 0,2037 gr desselben wurden zu einer Stickstoffbestimmung benützt; sie ergab 14,6 ccm Stickstoff bei 18° und 725,5 ccm Barometerstand oder 7,85% Stickstoff. Für das azozimmtsaure Natrium berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 7,65%. Es ist also bei der Reduktion der Nitrozimmtsäure die erwartete Azozimmtsäure entstanden.

C. Marie hat durch Reduktion von m- und p-Nitrozimmtsäure in alkalischer Lösung vermittelst Gleichstrom die betreffenden Azoxyzimmtsäuren, neben m-Aminozimmtsäure bezw. p-Aminohydrozimmtsäure erhalten (Compt. rend. 140 1248). Leider war die isolierte Menge des Natriumsalzes so gering, dass eine Untersuchung der Säure selbst, die noch nicht beschrieben ist, nicht geschehen konnte Die ausserdem infolge Oxydation aus der Nitrozimmtsäure oder deren Reduktionsprodukten entstehenden Körper von sehr unangenehmer Beschaffenheit blieben unberücksichtigt.